

SÉRIE A, N° 1511

N° D'ORDRE :

2377

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. P. LAINÉ

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'OZONE ET SES PROPRIÉTÉS
MAGNÉTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Novembre devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON *Président.*

CH. FABRY } *Examineurs.*
F. CROZE }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

SÉRIE A, N° 1511

N° D'ORDRE :

2377

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. P. LAINÉ

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'OZONE ET SES PROPRIÉTÉS
MAGNÉTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Novembre** devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON	<i>Président.</i>
CH. FABRY.....	} <i>Examineurs.</i>
F. CROZE.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

N.....	T Électrotechnique générale.	G. BRUHAT.....	Physique.
G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	E. DARMOIS.....	Physique.
N.....	T Physique générale.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
N.....	T Aviation.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et mécanique céleste.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
A. COTTON.....	T Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY.....	T Physique.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
Léon BERTRAND.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
N.....	T Chimie organique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
R. LESPIEAU.....	T Théories chimiques.	PAUTENIER.....	Physique (P. C. B.).
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
N.....	T Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
N.....	T Chimie appliquée.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	PRENANT.....	Zoologie.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	COMBES.....	Sciences natur. (P. C. B.).
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	Chimie (P. C. B.).
		LANQUINE.....	Géologie.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MON PÈRE,
A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR COTTON

Membre de l'Institut.

RECHERCHES SUR L'OZONE ET SES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Par P. LAINÉ

INTRODUCTION .

Le présent travail a pour origine un projet de recherches sur l'influence possible d'un champ magnétique sur la vitesse des réactions chimiques. J'avais pensé, en effet, que, dans une réaction entre des molécules anisotropes, l'orientation mutuelle de ces molécules au moment de leurs rencontres pourrait intervenir dans la détermination de l'efficacité de leurs chocs. Si cette hypothèse est exacte ⁽¹⁾, l'orientation des molécules sous l'influence d'un champ directeur devrait se traduire par un changement dans la vitesse de la réaction. J'avais essayé, en me basant sur la théorie de l'orientation moléculaire développée par Langevin, de prévoir l'ordre de grandeur de l'effet que l'on pourrait attendre de l'action d'un champ magnétique sur une réaction entre des molécules paramagnétiques. Pour la recherche expérimentale de ce phénomène éventuel, la décomposition thermique de l'ozone

(1) L'observation par Devaux de lames minces ayant des propriétés différentes sur les deux faces paraît être une vérification remarquable de cette hypothèse. Cette vérification devrait suffire pour justifier l'introduction de l'hypothèse en question dans la théorie cinétique des réactions chimiques, concurremment avec l'hypothèse des molécules activées.

m'avait paru, à divers points de vue ⁽¹⁾, convenir tout particulièrement. J'ai été ainsi amené à essayer d'appliquer à cette réaction le résultat de mon calcul ; il me fallait, pour cela, connaître la susceptibilité magnétique de l'ozone. J'avais bien vu que, dans le petit ouvrage de MM. Weiss et Foëx sur « le Magnétisme » l'ozone était signalé comme paramagnétique ⁽²⁾, mais, en recherchant une valeur précise de sa susceptibilité, je me suis aperçu que cette constante n'avait pas encore été convenablement mesurée. C'est pourquoi, sur le conseil de M. le Professeur Cotton à qui j'avais présenté mon projet de recherches, j'ai entrepris l'étude des propriétés magnétiques de l'ozone.

Cette étude, qui devait être un simple travail préliminaire, s'est révélée beaucoup plus difficile que je ne l'avais prévu. C'est en raison de l'effort que j'ai dû fournir et de l'intérêt propre de cette étude que M. le Professeur Cotton a bien voulu l'accepter comme sujet de la présente thèse.

Je tiens à exprimer ici à M. le Professeur Cotton ma respectueuse reconnaissance pour le bienveillant accueil qu'il m'a réservé au Laboratoire du Grand Electro-Aimant de Bellevue, l'intérêt constant avec lequel il a suivi mes recherches, les conseils qu'il m'a donnés et les moyens matériels qu'il a toujours largement mis à ma disposition.

Je remercie également M. Collé, Mécanicien du Laboratoire, qui m'a aidé dans la réalisation de certains appareils et m'a souvent fait profiter de son expérience.

Je dois remercier encore M. Porrée, Garçon du Laboratoire, pour le concours dévoué qu'il m'a apporté dans la réalisation d'expériences difficiles et quelque peu dangereuses.

(1) Système initial homogène, possibilité d'obtenir une vitesse de décomposition convenable, possibilité de mettre en évidence une très faible variation de cette vitesse et, d'après certains travaux, réaction bimoléculaire indépendante de la surface des parois pourvu que ces parois soient propres.

(2) *Le Magnétisme*. Collection Armand Colin, p. 15.

Mes remerciements vont aussi aux personnes qui, à l'Office National des Recherches et Inventions, m'ont toujours réservé l'accueil le plus complaisant,

à la Société « L'Air Liquide » qui a fourni à des conditions exceptionnellement avantageuses les quantités importantes d'oxygène et d'azote liquides que j'ai employées.

J'ai pu effectuer ce travail grâce à une bourse Arconati-Visconti puis à une bourse de la Caisse Nationale des Sciences. Je prie le Conseil de l'Université de Paris et le Conseil de la Caisse Nationale des Sciences de vouloir bien trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

TRAVAUX ANTÉRIEURS

L'ozone étant constitué des mêmes atomes que l'oxygène, la comparaison des propriétés magnétiques de ces deux corps devait naturellement éveiller la curiosité des chercheurs.

Il existe actuellement, à ma connaissance, cinq publications relatives aux propriétés magnétiques de l'ozone ⁽¹⁾. Malheureusement, les résultats annoncés sont tout à fait discordants ; ces résultats sont d'ailleurs tous plus ou moins qualitatifs car personne n'a, jusqu'à présent, donné un nombre exprimant approximativement la susceptibilité magnétique de l'ozone.

Expériences de H. Becquerel. — H. Becquerel a comparé par la méthode de Faraday, méthode que je décrirai en détail ultérieurement, les propriétés magnétiques de l'oxygène pur et celles de l'oxygène ozoné fabriqué avec des ozoneurs de Berthelot et recueilli dans une cloche par déplacement d'acide sulfurique. Il a trouvé que le paramagnétisme de l'oxygène ozoné était, à la même température et sous la même pression, nettement plus grand que celui de l'oxygène pur. Il pouvait d'ailleurs, dit-il, suivre la décomposition de l'ozone dans son appareil de mesures magnétiques en observant la diminution du paramagnétisme du gaz.

⁽¹⁾ H. BECQUEREL, *C. R.*, **92** (1881), 348 ; SCHUMEISTER, *Sitz. Akad. Wiss. Wien.*, **89** (1881), 45 ; A. PICCARD et O. BONAZZI, *Arch. des Sc. Phys. et Nat.*, Genève (1916), 328 ; WULF, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **13** (1927), 744 ; VAIDYANATHAN, *Ind. Journ. of physics*, **2** (1928), 421.

A la température de 10^0 , cette décomposition était trop rapide pour qu'il ait pu déterminer exactement la composition des mélanges dont il mesurait les propriétés magnétiques. Sans donner un nombre pour la susceptibilité de l'ozone, il conclut seulement que ce gaz est beaucoup plus paramagnétique que l'oxygène.

Expériences de Schumeister. — Schumeister a comparé les propriétés magnétiques d'oxygène ozoné préparé par électrolyse à celles d'oxygène préparé par décomposition thermique du chlorate de potassium. Il a trouvé que la susceptibilité de l'oxygène ozoné était plus grande que celle de l'oxygène. Comme il supposait que l'oxygène ozoné, dont il n'a pas déterminé la composition exacte, renfermait peu d'ozone, il a conclu que l'ozone est très fortement paramagnétique.

Expériences de Piccard et Bonazzi. — Piccard et Bonazzi ont, eux aussi, comparé les propriétés magnétiques de l'oxygène ozoné et celles de l'oxygène. Leur appareil comportait essentiellement un tube coudé dans un plan et soudé sur lui-même de façon à constituer un circuit fermé. A l'aide d'ajutages et de robinets convenablement disposés, les deux moitiés de ce tube pouvaient être remplies de gaz différents sous la même pression. Ces gaz étaient en contact direct dans des régions où le tube était capillaire. Ils ne pouvaient donc se mélanger qu'en vertu des phénomènes de diffusion, phénomènes qui sont assez lents pour que le mélange des gaz, pendant la durée d'une mesure, fût négligeable. Une des surfaces de contact se trouvait placée dans l'entrefer d'un électro-aimant et l'autre dans une région où le champ était pratiquement nul. Un micromanomètre très sensible, disposé quelque part sur le circuit fermé, permettait d'enregistrer toute tendance des gaz à se déplacer. Lorsque le plan du tube était horizontal, les pressions des deux côtés du micro-

manomètre étaient rigoureusement les mêmes. Si l'on inclinait ce plan dans un sens ou dans l'autre, le micromanomètre accusait une augmentation ou une diminution de pression du côté du gaz le plus dense. De même, si, le plan du tube étant horizontal, on établissait le champ magnétique, le micromanomètre indiquait une diminution de pression du côté du gaz ayant la plus forte susceptibilité magnétique. On pouvait donc, en inclinant le tube, égaliser les pressions des deux côtés du micromanomètre. En mesurant l'inclinaison du tube et en tenant compte de la différence des densités des gaz, on pouvait calculer la différence de leurs susceptibilités.

L'emploi de cette méthode était particulièrement séduisant pour l'étude des propriétés magnétiques de l'ozone. La différence des densités et la différence des susceptibilités magnétiques de l'oxygène ozoné et de l'oxygène étant toutes les deux proportionnelles à la concentration de l'oxygène ozoné en ozone, l'angle duquel il fallait incliner le tube pour compenser l'action du champ était indépendant de la composition du mélange. La seule mesure de cet angle permettait, sans qu'il soit utile de faire un dosage, de calculer la différence des susceptibilités magnétiques de l'ozone et de l'oxygène. La précision de la méthode était évidemment fonction de la concentration en ozone du mélange étudié ; elle croissait proportionnellement à cette concentration.

Les résultats publiés par Piccard et Bonazzi sont les suivants : L'ozone fraîchement préparé est beaucoup moins magnétique que l'oxygène, mais, dans des conditions que les auteurs n'ont pu élucider, il paraît se transformer, au bout de quelque temps, en une variété beaucoup plus magnétique que l'oxygène.

Expériences de Wulf et expériences de Vaidyanathan. — Wulf, élève de Lewis et Vaidyanathan, élève de Raman, ont, à la même époque et indépendamment l'un de l'autre, repris

l'étude des propriétés magnétiques de l'ozone. Ils ont utilisé tous les deux de l'oxygène ozoné renfermant de 3 à 7 o/o d'ozone. Wulf fabriquait cet oxygène ozoné par la méthode électrolytique, Vaidyanathan, avec des ozoneurs de Berthelot. Wulf utilisait pour ses mesures la méthode du cylindre et Vaidyanathan la méthode de Faraday. Tous les deux avaient connecté leur appareil de mesures magnétiques à la sortie de l'appareil générateur d'ozone. Cet appareil générateur fonctionnait sous un régime constant de sorte que l'appareil de mesures magnétiques était traversé par un courant de vitesse constante d'un mélange gazeux de composition constante. Il suffisait, pour avoir la composition du mélange, de dériver de temps à autre le courant gazeux vers un appareil d'analyse. Le calcul des propriétés magnétiques de l'ozone se faisait en appliquant la loi des mélanges.

Les résultats obtenus par Wulf et par Vaidyanathan sont assez concordants. Ces deux expérimentateurs ont trouvé que la susceptibilité magnétique de l'ozone est faible en valeur absolue, mais, les séries de mesures qu'ils ont effectuées ne leur ont pas donné un signe constant pour cette susceptibilité. Comme Vaidyanathan a trouvé le signe — un peu plus souvent que le signe + il a conclu que « d'après le principe du calcul des probabilités », l'ozone est diamagnétique. Sans être aussi affirmatif, Wulf considère ce résultat comme très vraisemblable. Le diamagnétisme de l'ozone était d'ailleurs en accord avec ce que pouvaient faire prévoir les mesures de Vaidyanathan sur les ozonides et avec les idées théoriques de Lewis à qui le résultat publié par Becquerel avait paru surprenant.

Je dois indiquer ici que Wulf et Vaidyanathan ignoraient les expériences de Piccard et Bonazzi, de même que Piccard et Bonazzi ne connaissaient pas celles de Becquerel et de Schumeister puisqu'ils ne les mentionnent pas dans leur publication.

Je n'ai connu moi-même les expériences de Piccard et

Bonazzi qu'après la rencontre, au Congrès Solvay de 1930, entre MM. les Professeurs Cotton et Piccard. A ce moment, mes recherches étaient déjà orientées vers l'étude de l'ozone liquide ⁽¹⁾; cependant, après avoir lu la publication de Piccard et Bonazzi j'ai abandonné provisoirement cette étude pour entreprendre, avec quelque enthousiasme, l'étude de l'oxygène ozoné gazeux. Les résultats annoncés dans cette publication me paraissaient, en effet, constituer un heureux trait d'union entre ceux de Becquerel et ceux de Wulf et de Vaidyanathan. L'oxygène ozoné étudié par Becquerel était déjà préparé depuis un certain temps et pouvait avoir subi la transformation signalée par Piccard et Bonazzi; Wulf et Vaidyanathan, au contraire, avaient toujours, dans leurs appareils de mesures, de l'ozone fraîchement préparé qui, d'après les expériences de Piccard et Bonazzi pouvait très bien être diamagnétique. La transformation signalée par Piccard et Bonazzi restait à élucider. Ce sujet de recherches m'intéressait vivement car l'existence de deux variétés d'ozone de propriétés magnétiques différentes ne me paraissait pas, *a priori*, invraisemblable. Les chimistes, en effet,

ne sont pas absolument d'accord sur la formule : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - \text{O} \end{array}$ ou

$\text{O} = \text{O} = \text{O}$ que l'on doit attribuer à l'ozone; ces deux formules ne représenteraient-elles pas deux variétés d'ozone dont l'une serait diamagnétique et l'autre fortement paramagnétique? Se formerait-il plutôt, au cours du vieillissement de l'oxygène ozoné, des produits plus condensés que l'ozone et doués d'un très fort paramagnétisme? C'est avec l'espoir de répondre à ces questions que j'ai entrepris la construction d'un appareil permettant de mesurer la susceptibilité magnétique des gaz. Dès que cet appareil a été construit, j'ai essayé d'observer moi-même la transformation des propriétés magnétiques de l'ozone.

(1) A. COTTON. Rapp. et discuss. du 6^e Cons. de Phys. Solvay. Librairie Gauthier-Villars, p. 432.

Etude de l'évolution des propriétés magnétiques de l'oxygène ozoné gazeux.

Dispositif expérimental. — Pour cette étude, d'un caractère plutôt qualitatif, j'ai utilisé comme source d'oxygène, une bouteille d'oxygène comprimé fournie par la Société « L'Air Liquide ». L'oxygène passait d'abord dans un laveur à acide sulfurique, A, (fig. 1), qui me permettait de régler le débit d'après la fréquence des bulles, puis, dans un tube à pointes, B, du type Vigreux, immergé dans l'oxygène liquide, qui jouait le rôle de desséchant. L'oxygène passait ensuite dans une série de 4 ozoneurs de Berthelot, C, en Pyrex dont les armatures externes avaient environ 40 mm. de diamètre et 30 cm. de longueur. Ces armatures externes étaient constituées par des feuilles d'étain. Les armatures internes étaient constituées par des argentures épaisses. Les tubes de verre supportant les armatures avaient environ 1 mm. 5 d'épaisseur et étaient distants l'un de l'autre d'environ 2 mm. Les 4 ozoneurs étaient disposés dans un grand vase de Dewar argenté. Je les refroidissais en les immergeant dans de l'acétone dans lequel je versais, de temps à autre, de l'azote liquide. (Plus tard, j'ai été amené à utiliser comme réfrigérant la glace carbonique râpée). Afin d'améliorer l'isolement des armatures, j'ai enfermé les ozoneurs dans une caisse en bois blanc dont j'ai mastiqué les joints et dont je desséchais l'atmosphère avec de l'anhydride phosphorique. La source de haute tension était un transformateur alimenté avec du courant à 50 périodes, 110 volts, qui donnait au secondaire environ 20 000 volts efficaces.

Les ozoneurs étaient connectés, à l'aide d'une canalisation exclusivement en Pyrex, avec l'appareil de mesures magnétiques, D. A la sortie de cet appareil, j'avais placé un tube de Pyrex, E, plein de pierre ponce granulée ; ce tube pou-

vait être chauffé par une résistance électrique ; il provoquait une décomposition totale de l'ozone et empêchait ce gaz de se répandre dans l'atmosphère de la salle.

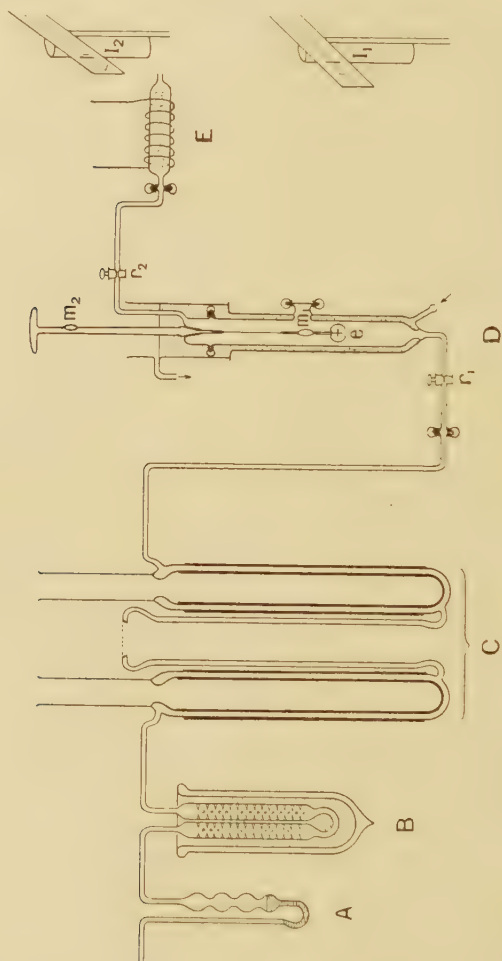


Fig. 1.

L'ensemble de l'appareil, (ozoneurs, canalisations, appareil de mesures magnétiques), a été soigneusement nettoyé au mélange chromique.

Méthode de mesures magnétiques. — J'ai adopté pour mes mesures magnétiques la méthode de Faraday. C'est une méthode de mesures relatives à laquelle on peut donner une grande sensibilité. Elle a déjà été souvent utilisée dans l'étude des propriétés magnétiques des gaz et des vapeurs (1). Si un équipage de forme invariable, susceptible de tourner autour d'un axe fixe est placé dans un champ magnétique non uniforme, cet équipage est soumis à un couple dont le moment $\vec{M}$ est donné par l'expression :

$$\vec{M} = \frac{1}{2} \int_V \chi_0 (\text{grad. } \vec{H}^2 \cdot \vec{r}) dv - \frac{1}{2} \chi \int_V (\text{grad. } \vec{H}^2 \cdot \vec{r}) dv$$

dans laquelle χ_0 représente la susceptibilité de l'élément de volume dv de l'équipage, (si cet équipage n'est pas homogène, χ_0 ne doit pas être sorti de l'intégrale), χ , la susceptibilité du fluide, supposé homogène, dans lequel l'équipage est immergé, $\vec{r}$, le rayon de giration de l'élément dv , H , la valeur absolue du champ magnétique dans ce même élément de volume, V , le volume occupé par l'équipage.

Le premier terme du second membre de l'égalité ci-dessus exprime le moment du couple qui s'exercerait sur l'équipage placé dans le vide; le deuxième terme exprime le moment, changé de signe, du couple qui s'exercerait sur un équipage homogène, de susceptibilité χ , dont les contours seraient superposables à ceux de l'équipage réel.

Si l'on compense exactement le couple $\vec{M}$, par exemple par une réaction élastique, maintenant ainsi l'équipage dans une position fixe, et si, d'autre part, le champ est constant, les intégrales contenues dans l'expression de $\vec{M}$ ont des valeurs constantes.

(1) H. BECQUEREL, *loc. cit.*; GLASER, *Ann. de Phys.* 75 (1924), 459; HAMMAR, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 12 (1924), 597; VAIDYANATHAN, *loc. cit.*; BITTER, *Phys. Rev.* 35 (1930), 1572.

En posant :

$$\vec{M}_0 = \frac{1}{2} \int_V \chi_v (\text{grad. } \vec{H}^2 \cdot \vec{r}) dv$$

et :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \int_V (\text{grad. } \vec{H}^2 \cdot \vec{r}) dv$$

on peut donc écrire :

$$\vec{M} = \vec{M}_0 - \chi \vec{A}.$$

La mesure de $\vec{M}$ permet de déterminer χ si l'on a, au préalable mesuré $\vec{M}_0$, (couple agissant dans le vide), et si l'on a également déterminé $\vec{A}$ en faisant une expérience avec un fluide de susceptibilité connue. [Pour les mesures sur le gaz on choisit en général l'oxygène dont la susceptibilité a été mesurée en valeur absolue (1)].

L'étalonnage de l'appareil n'est évidemment valable qu'autant que l'on maintient constants la position de l'équipage et le champ. (Il n'y a évidemment pas lieu de tenir compte des variations de champ dues à l'introduction, entre les pièces polaires, de fluides para ou diamagnétiques).

On se place dans les meilleures conditions de sensibilité et aussi de précision en choisissant pour orientation de l'équipage celle qui donne aux couples mesurés les valeurs maxima. (Si l'équipage n'est pas homogène, cette condition ne peut être satisfaite qu'approximativement; en effet, le maximum de $\vec{M}_0$ et celui de $\vec{A}$ ne correspondent généralement pas exactement à la même orientation de l'équipage. $\vec{M}$ a donc, en général, sa valeur maxima pour une troisième orientation qui est fonction de la valeur absolue de $\chi \vec{A}$, donc de χ).

(1) BAUER et PICCARD, *Journ. de Phys.* I, 97 (1920).

La disposition générale de l'appareil que j'ai employé est la même que celle des appareils qui ont déjà été utilisés par d'autres expérimentateurs. L'équipage e , muni d'un petit miroir m_1 , est suspendu par un fil de platine de $4/100^e$ de millimètre de diamètre à un bouchon rodé dont les rotations peuvent être mesurées par la méthode de Poggendorf. Ce bouchon est porté lui-même par une sorte de couvercle qui vient s'adapter par un rodage plan sur une éprouvette verticale. Une double enveloppe permet d'établir autour de cette éprouvette une circulation d'eau et de maintenir sa température constante. L'éprouvette est pourvue de deux ajutages munis de robinets r_1 et r_2 . Ces ajutages permettent de vider l'éprouvette, de la remplir de gaz, ou encore de la faire traverser par un courant gazeux. Latéralement, l'éprouvette porte encore un tube très court, terminé par un joint plan rodé sur lequel vient s'appliquer une glace à faces parallèles. Cette glace, derrière laquelle se trouve le miroir m_1 permet un repérage précis, à l'aide d'un spot lumineux I_1 , de l'orientation de ce miroir. Au cours de la construction, j'ai eu soin de centrer correctement le fil de suspension de l'équipage par rapport au bouchon qui le supporte. Cette précaution est nécessaire pour que l'axe de rotation de l'équipage reste fixe. La fixité de cet axe de rotation résulte, d'autre part, de ce qu'il est en même temps un axe de symétrie de l'équipage et un axe de symétrie du champ.

Les équipages les plus simples qui ont été utilisés dans les mesures de susceptibilité des gaz par la méthode de Faraday sont constitués par des tubes courts, fermés à leurs extrémités et suspendus en leur milieu. Ces équipages donnent, si le verre qui les constitue n'est pas spécialement choisi, des valeurs de $\vec{M}_0$ qui sont grandes par rapport aux moments $\chi\vec{A}$ des couples dus aux gaz. Si le champ n'est pas rigoureusement constant, il peut en résulter de grosses erreurs dans la mesure de $\chi\vec{A}$. D'autre part, les oscillations de tels équipa-

ges s'amortissent lentement. Les perfectionnements apportés par divers expérimentateurs portent donc sur la diminution de $\vec{M}_0$ et l'amortissement des oscillations.

Vaidyanathan a construit un équipage avec trois petits tubes parallèles dont deux étaient diamagnétiques et un paramagnétique; pour amortir les oscillations dans le champ magnétique il fixait sur cet équipage une petite plaque d'or.

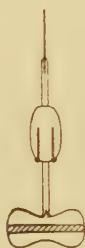


Fig. 2.

Bitter a construit un équipage ayant la forme d'un cylindre divisé en quatre compartiments par deux cloisons diamétrales perpendiculaires entre elles. Deux compartiments opposés étaient vides de gaz; les deux autres compartiments communiquaient librement avec l'extérieur. En raison de la symétrie de cet équipage il existait au moins une orientation pour laquelle $\vec{M}_0$ était nul.

J'ai réussi moi-même, en associant au Pyrex qui est diamagnétique une quantité convenable de tungstène qui possède un paramagnétisme constant avec la température, à construire un équipage pour lequel $\vec{M}_0$ était très faible et dont les oscillations dans le champ magnétique étaient tout à fait apériodiques. (Il suffit que les oscillations de l'équipage soient apériodiques dans le champ magnétique parce que la mesure de $\chi\vec{A}$ résulte de la différence de deux lectures effec-

tuées avec champ, l'une lorsque l'appareil est vide, l'autre lorsqu'il est plein de gaz). J'ai soudé dans l'axe d'une enveloppe en Pyrex un petit paquet de fils de tungstène dont la quantité avait été déterminée par un essai préalable. (fig. 2 et 3). Pour la commodité de la construction, ces fils avaient été d'abord enrobés dans une mince couche de Pyrex. Afin d'éviter la variation thermique de $\vec{M}_0$ qui pourrait provenir de l'air renfermé par l'équipage, celui-ci a été vidé, puis

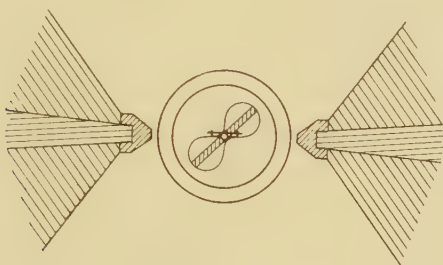


Fig. 3.

scellé au chalumeau. Sur la petite tubulure latérale ayant servi à cette opération, j'ai ensuite soudé une petite tige pleine, en Pyrex, portant latéralement deux petits crochets destinés à supporter le miroir et, en bout, un capillaire court dans lequel j'ai soudé au chalumeau le fil de platine servant à la suspension de l'équipage. J'ai fixé ce fil au bouchon par un procédé analogue. J'ai évité ainsi complètement l'utilisation de mastics ou de colles qui auraient pu être attaqués par l'ozone. Le miroir, platiné par les soins de M. Andant, était, ainsi que le fil de suspension, inattaquable par l'ozone.

J'ai utilisé comme *champ magnétique* celui de la maquette du grand Electro-Aimant de l'Académie des Sciences ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ A. COTTON et G. MABBOUX. *Recherches et Inventions*, n° 172. Décembre 1928.

Afin d'obtenir un champ assez hétérogène, j'ai adapté, aux pièces polaires percées qui servent dans les mesures de polarisation rotatoire magnétique, de petites pièces coniques supplémentaires en fer pur « Armeo » dont l'angle au sommet était d'environ 60° , (fig. 3). (Les cônes terminant les autres pièces ont un angle de 120°). Les pièces polaires étaient distantes d'environ 35 mm. et le champ au centre de l'entrefer était d'environ 25.000 gauss lorsque l'intensité du courant dans l'électro était de 400 ampères. J'ai conservé cette valeur de l'intensité dans toutes mes expériences. Je n'ai pas cru devoir chercher à réaliser le champ optimum puisque les couples que j'avais à mesurer étaient, comme on le verra tout à l'heure, très largement suffisants.

Expériences et résultats. — Mon premier soin a été, non de faire des mesures précises de susceptibilité, mais d'observer la variation des propriétés magnétiques de l'oxygène ozoné au cours de son vieillissement. J'ai donc réalisé l'expérience suivante : j'ai fait passer dans tout mon appareil, pendant un temps assez long, un courant d'oxygène. J'ai alors fermé le robinet r_1 , puis r_2 ; mon appareil de mesures magnétiques se trouvait ainsi rempli d'oxygène sous la pression atmosphérique. J'ai repéré à l'aide du spot I_2 la position d'équilibre de l'équipage. Cet équipage était incliné d'environ 45° sur l'axe de l'électro-aimant (fig. 3) parce que c'est au voisinage de cette orientation que les couples exercés par le champ sont maxima. J'ai repéré également à l'aide du spot I_2 l'orientation du bouchon, puis j'ai établi le champ magnétique. En raison du paramagnétisme de l'oxygène, l'équipage a manifesté une tendance à se mettre en croix avec le champ. Je l'ai ramené dans sa position initiale en tordant le fil de suspension. La rotation du bouchon avait fait sortir le spot I_2 de la règle. Ce spot s'était déplacé d'environ 50 cm. et j'ai dû déplacer la règle pour repérer la nouvelle orientation du bouchon. (Une mesure précise du déplacement de I_2

était inutile pour le but que je poursuivais). En supprimant le champ et en le rétablissant plusieurs fois de suite j'ai constaté que l'appareil était fidèle, car, sans que j'aie à toucher au bouchon, l'équipage reprenait toujours la même orientation lorsque le champ était établi. J'ai alors fait passer de nouveau un courant lent d'oxygène dans tout mon appareil, et, après avoir chauffé le tube destructeur d'ozone placé à la sortie, j'ai fait fonctionner les ozoneurs. Au bout de quelque temps j'ai fermé r_1 , puis, r_2 , et arrêté le fonctionnement des ozoneurs. Mon appareil de mesures magnétiques était rempli d'oxygène ozoné sous la pression atmosphérique. J'ai établi de nouveau le champ. L'équipage n'a pas repris sa position d'équilibre primitive. La déviation indiquait une diminution du paramagnétisme du gaz. (Tendance de l'équipage à se disposer parallèlement aux lignes de force). J'ai ramené le spot I_1 à sa position primitive en diminuant la torsion du fil. Le spot I_2 s'était déplacé d'environ 7 cm. sur la règle. Ce résultat était tout à fait conforme à ce que je pouvais attendre d'après les résultats de Piccard et Bonnazzi, de Wulf et de Vaidyanathan.

Tout en maintenant le champ magnétique constant, j'ai observé le spot I_1 . (De temps à autre, je vérifiais la constance de la température de l'eau qui circulait dans la double enveloppe de l'appareil de mesures). C'est en vain que, pendant une demi-heure, j'ai attendu la transformation escomptée. Au bout de ce temps le spot I_1 s'était déplacé de quelques millimètres seulement dans le sens correspondant à une augmentation du paramagnétisme du gaz, déplacement qui a pu être compensé par un déplacement presque égal du spot I_2 . (Au voisinage de son maximum, $\vec{M}$ varie peu avec l'orientation de l'équipage). Si la transformation attendue s'était produite, j'aurais dû, pour ramener l'équipage à sa position primitive, provoquer un déplacement du spot I_2 nettement supérieur à 7 cm. La faible augmentation de parama-

gnétisme que j'ai constatée ne pouvait donc être attribuée qu'à une lente décomposition de l'ozone.

Après cette première expérience, j'ai pensé que, peut être, le gaz desséché à l'aide de l'oxygène liquide était trop sec pour que la transformation se produise. J'ai donc repris la même expérience le lendemain en ne refroidissant pas le tube

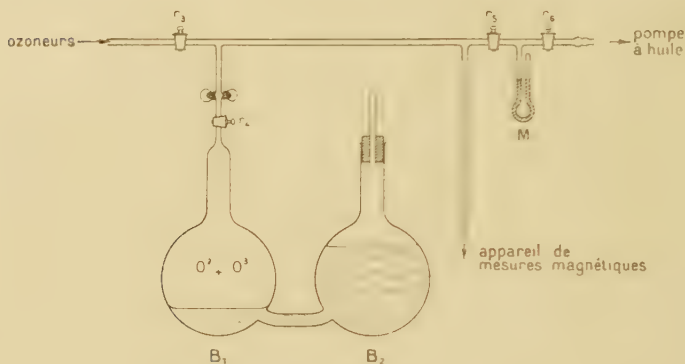


Fig. 5.

à pointes qui faisait suite au laveur à acide sulfurique. J'ai également prolongé l'expérience plus longtemps. Au bout de deux heures et demie j'ai pu seulement constater, comme la veille, une légère augmentation du paramagnétisme du gaz, augmentation qui se justifiait pleinement par une lente décomposition de l'ozone, mais, toujours, ce paramagnétisme est resté de beaucoup inférieur à celui de l'oxygène pur.

Comme H. Becquerel recueillait l'oxygène ozoné dans une cloche, par déplacement d'acide sulfurique, avant de l'introduire dans son appareil de mesures magnétiques, je me suis demandé si un contact prolongé de ce gaz avec l'acide sulfurique n'était pas nécessaire. J'ai donc construit un petit gazomètre à acide sulfurique et j'ai effectué sur la portion de canalisation comprise entre les ozoneurs et l'appareil de

mesures magnétiques les modifications nécessitées par son utilisation, (fig. 4). Le gazomètre est, comme on le voit sur la figure, constitué simplement par deux ballons reliés entre eux à leur partie inférieure par un tube soudé. L'un de ces ballons, B_2 , communique librement avec l'extérieur, l'autre ballon, B_1 , est pourvu d'un ajutage à robinet et d'un rodage plan.

J'ai rempli le ballon B_1 d'oxygène ozoné de la façon suivante : Après avoir rempli ce ballon d'acide sulfurique jusqu'au robinet r_4 , j'ai fait passer un courant d'oxygène dans tout mon appareil afin de le purger complètement d'azote ; puis, après avoir ramené la vitesse de ce courant à une valeur très faible, j'ai fait fonctionner les ozoneurs. Au bout de quelque temps, j'ai fermé r_4 , (fig. 1), j'ai laissé la pression monter un peu dans les ozoneurs, (cette pression était mesurée par un manomètre à acide sulfurique que j'avais branché sur la canalisation en caoutchouc reliant l'obus d'oxygène comprimé au laveur à acide sulfurique), puis, j'ai ouvert, avec précaution, le robinet r_4 , en ayant soin que la pression dans les ozoneurs ne devienne jamais inférieure à la pression extérieure. J'évitais ainsi, à coup sûr, toute rentrée d'azote atmosphérique qui, en provoquant une diminution permanente du paramagnétisme du mélange gazeux, aurait pu masquer la transformation que je recherchais.

J'ai comparé, à des intervalles de temps assez éloignés, les propriétés magnétiques de l'oxygène ozoné en contact avec l'acide sulfurique à celles de l'oxygène pur.

Le remplissage de l'appareil de mesures avec l'oxygène ozoné se faisait de la façon suivante : je vidais d'abord, à l'aide d'une pompe à huile qui donnait un vide meilleur que le dixième de millimètre de mercure, l'espace compris entre les robinets r_3 , r_4 , r_5 (fig. 4) et r_2 (fig. 1) puis, en ouvrant r_4 , je connectais cet espace avec le gazomètre. L'appareil de mesures magnétiques se trouvait ainsi rempli sous une pression un peu plus grande que la pression atmosphérique.

(Lorsqu'après plusieurs mesures, le niveau de l'acide sulfurique dans le ballon B_2 s'est trouvé inférieur au niveau de l'acide dans le ballon B_1 , j'ai soufflé dans le ballon B_2 au moment du remplissage de l'appareil de mesures afin que la condition ci-dessus soit remplie). Après avoir fermé r_1 , j'ouvrais r_2 un temps très court afin que la pression dans l'appareil de mesures devienne égale à la pression atmosphérique.

Le remplissage avec de l'oxygène se faisait, comme dans les expériences précédentes, en établissant dans la totalité de l'appareil un courant prolongé de ce gaz.

Une mesure avec l'oxygène ozoné a toujours été encadrée par deux mesures avec l'oxygène afin de mettre en relief, le cas échéant, les variations accidentelles de l'appareil de mesures magnétiques ou l'imperfection des remplissages avec l'oxygène. Ces paires de mesures avec l'oxygène m'ont toujours donné des résultats absolument concordants.

Voici les résultats de la comparaison des propriétés magnétiques de l'oxygène ozoné et de celles de l'oxygène.

Quatre heures après la préparation de l'oxygène ozoné, sa susceptibilité magnétique était plus faible que celle de l'oxygène; la différence de ces susceptibilités correspondait à un déplacement du spot I_2 de 2,8 cm. (Depuis les expériences précédentes, j'avais diminué la sensibilité de l'appareil, en écartant les pièces polaires, afin que le spot I_2 ne sorte pas de la règle).

Vingt heures après la préparation, la différence des susceptibilités était toujours de même signe mais le déplacement correspondant de I_2 était seulement 2,1 cm.

Trois jours plus tard, il n'y avait encore aucun changement dans le signe de la différence des susceptibilités, mais la valeur absolue de cette différence ne correspondait plus qu'à un déplacement de 0,9 cm. du spot I_2 .

Malgré le temps assez long sur lequel ont porté mes observations, aucune transformation qui aurait eu pour conséquence de rendre le paramagnétisme de l'oxygène ozoné

plus grand que celui de l'oxygène n'a pu être notée. L'augmentation très lente du paramagnétisme de l'oxygène ozoné doit donc être attribuée à la décomposition de l'ozone. (L'expérience a eu lieu en février dans une salle assez froide, ce qui explique la lenteur de la décomposition de l'ozone).

J'ai voulu voir encore si certaines substances ne catalyseraient pas la transformation des propriétés magnétiques de l'ozone. Dans ce but, j'ai établi entre les ozoneurs et l'appareil

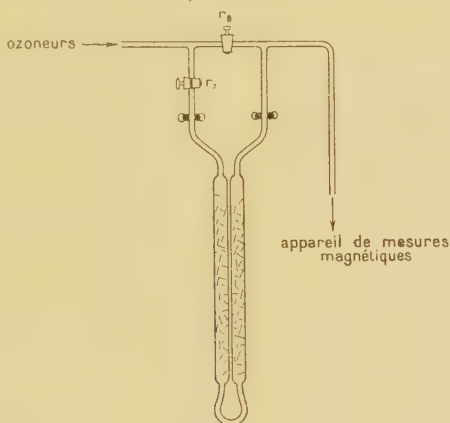


Fig. 6.

reil de mesures magnétiques une dérivation (fig. 5) qui m'a permis de faire passer l'oxygène ozoné dans des tubes en U garnis de substances diverses.

Après avoir balayé tout mon appareil avec un courant assez rapide d'oxygène, je ramenait la vitesse de ce courant à une valeur très faible. (Dans ces conditions, la pression dans l'appareil de mesures magnétiques était toujours très voisine de la pression atmosphérique et l'action mécanique du courant gazeux sur l'équipage était négligeable. On pouvait donc faire les mesures magnétiques sans arrêter la circulation du gaz. C'est d'ailleurs ainsi qu'avaient déjà opéré

Wulf et Vaidyanathan). J'établissais alors le champ magnétique et je repérais la position du spot I_1 qui correspondait aux propriétés magnétiques de l'oxygène pur. Le robinet r_7 étant fermé et r_8 ouvert, (fig. 5), je faisais fonctionner les ozoneurs. Au bout de quelque temps, le spot I_1 se déplaçait, indiquant une diminution du paramagnétisme du gaz et venait se stabiliser dans une position que je notais et qui exprimait les propriétés magnétiques de l'oxygène ozoné non soumis à l'action de la substance essayée. J'ouvrais alors r_7 et fermais r_8 , obligeant ainsi le gaz à passer dans le tube en U. (Le courant gazeux étant très lent et le tube en U étant d'assez grand diamètre, l'ozone séjournait un certain temps dans ce tube). Après quelque temps, j'observais la nouvelle position du spot I_1 , j'arrêtais le fonctionnement des ozoneurs et je terminais chaque expérience par une nouvelle mesure dans l'oxygène afin de m'assurer que les conditions expérimentales étaient restées les mêmes. J'ai essayé ainsi l'amiante platinée, le coton hydrophile, le bioxyde de manganèse pulvérulent supporté par du coton de verre.

J'ai observé soit une décomposition totale de l'ozone, (amiante platinée, MnO^2 chauffé), soit une décomposition très faible, (coton hydrophyle, MnO^2 non chauffé). Avec le bioxyde de manganèse, j'ai constaté que le bioxyde chauffé sur lequel j'avais fait passer de l'ozone conservait son activité à froid et provoquait toujours une décomposition totale de l'ozone. En aucun cas, je n'ai observé un paramagnétisme plus fort que celui de l'oxygène.

J'ai été arrêté dans ces recherches sur l'oxygène ozoné par un petit accident survenu à mon appareil. Au cours d'un choc entre l'équipage et l'éprouvette, une fuite très légère s'était déclarée dans la paroi de l'équipage. Cette fuite avait pour effet d'empêcher l'équipage de prendre une orientation fixe dans le champ magnétique pendant un temps assez long, (de l'ordre de 1 heure), après que j'avais fait varier la pression dans l'éprouvette. Si, par exemple, j'avais fait le vide,

le spot I_1 se déplaçait très lentement dans le sens correspondant à une diminution du paramagnétisme de l'équipage ; (l'oxygène renfermé par l'équipage se dégagait lentement dans l'éprouvette) ; si, après avoir fait le vide pendant longtemps, je remplissais l'éprouvette d'oxygène, le spot I_1 se déplaçait encore, très lentement, mais dans le sens inverse du précédent.

D'autre part, après les essais que j'ai indiqués plus haut, relatifs à l'action de l'ozone sur diverses substances, j'ai observé que si l'équipage venait à toucher l'éprouvette, il paraissait y adhérer très légèrement. Cette adhérence a disparu lorsque j'ai fait le vide. Je l'ai attribuée à la condensation sur l'équipage et sur la surface intérieure de l'éprouvette, d'une mince couche d'ozonides provenant de la graisse des robinets dans lesquels j'avais, pendant un temps assez long, fait circuler de l'ozone. (Ces ozonides qui auraient pu fausser les indications d'un appareil très sensible, par exemple d'un appareil qui aurait pu servir à des mesures de susceptibilités de gaz diamagnétiques sous faible pression, ne doivent pas avoir entaché d'erreurs les résultats que j'ai obtenus. J'ai contrôlé, en effet, que, dans les dernières expériences avec l'oxygène, le spot I_1 reprenait toujours sensiblement la même position qu'au début, et ceci, bien qu'au cours de l'ensemble de ces expériences l'appareil de mesures magnétiques n'ait pas été vidé).

Comme j'avais l'intention de faire quelques mesures avec de l'ozone gazeux très pur, comme je désirais faire quelques expériences relatives à l'« Effet Glaser », ⁽¹⁾ j'avais

(1) On a appelé « Effet Glaser » une anomalie trouvée par Glaser dans son étude expérimentale de la variation de la susceptibilité des gaz diamagnétiques en fonction de leur pression [*Ann. der Phys.*, 75 (1924), 459]. Cet effet qui a été tout d'abord attribué à un phénomène d'orientation moléculaire (Voir STONER, *Magnetism and Atomic Structure*, 273) n'a pu être retrouvé ensuite par d'autres expérimentateurs travaillant avec des gaz très secs. Un hasard a conduit HAMMAR [*Proc. Nat. Acad. Sci.*, 12 (1926), 597]

entrepris de construire un autre appareil plus parfait ne comportant pas de rodages et permettant de faire des mesu-

à s'apercevoir que, lorsque l'anhydride phosphorique dont il se servait pour dessécher les gaz avait perdu son efficacité, l'Effet Glaser se manifestait. Plusieurs chercheurs, dont BITTER (*Phys. Rev.*, 35 (1930), 1572] ont reproduit systématiquement l'Effet Glaser mais personne n'a jusqu'à présent, à ma connaissance, donné une explication précise du rôle de la vapeur d'eau.

Je pense avoir trouvé moi-même la clé de cette explication. Dans leurs expériences, Hammar et Bitter vidaient en même temps leur appareil de mesures magnétiques et une ampoule renfermant un desséchant imparfait, (P_2O_5 humide ou SO_3H_2 étendu), puis ils admettaient progressivement du gaz au travers de cette dernière ampoule. Dans ces conditions, chaque élément de volume du gaz qui, pendant toute la durée du remplissage, pénétrait dans l'appareil de mesures magnétiques renfermait de la vapeur d'eau sous une pression voisine de sa tension d'équilibre avec le desséchant imparfait. Comme le retour en arrière de la vapeur, par diffusion au travers d'un tube étroit, était nécessairement très lent, il se produisait, dans l'appareil de mesures, un phénomène d'accumulation de la vapeur qui, à partir d'une certaine pression, devait se déposer sur l'équipage et en modifier les propriétés magnétiques.

J'ai calculé, en fonction de la tension p_0 de la vapeur en équilibre avec le desséchant imparfait, la valeur p que devait atteindre la pression partielle de la vapeur dans l'appareil de mesures lorsque la pression totale dans cet appareil était P :

$$p = p_0 \left(1 + \text{Log}_e \frac{P}{p_0} \right)$$

J'ai aussi étudié expérimentalement ce phénomène d'accumulation de la vapeur. J'ai trouvé pour p des valeurs voisines de celles qui sont prévues par l'équation ci-dessus. (Les valeurs réelles de p étaient toujours un peu plus faibles que les valeurs théoriques parce que l'équilibre n'était jamais complètement atteint entre le desséchant imparfait et le gaz qui passait à son contact).

Il me resterait, pour parfaire l'explication du rôle de la vapeur d'eau dans la production de « l'Effet Glaser », à effectuer des mesures magnétiques sur de la vapeur d'eau sous diverses pressions et sur des gaz humides préparés en introduisant séparément dans l'appareil de mesures, de la vapeur d'eau sous des pressions connues, et un gaz rigoureusement sec. Lorsque j'aurai réalisé ces expériences, je publierai, en détail, l'ensemble de mon travail sur la question.

res à des températures variées. (Je me serais borné à mesurer les déviations de l'équipage. Pour étalonner un tel appareil, une seule mesure avec l'oxygène ne suffirait pas, il faudrait tracer, pour chaque température une courbe d'étalement en faisant une série de mesures avec de l'oxygène sous diverses pressions). La plupart des éléments de ce nouvel appareil ont été construits, mais j'ai été amené, entre temps, à reprendre mon travail sur l'ozone liquide et je n'ai pas encore pu revenir à l'étude de l'ozone gazeux.

Conclusions des expériences faites sur l'oxygène ozoné gazeux. — L'échec des expériences que j'ai effectuées dans le but d'observer la transformation des propriétés magnétiques de l'ozone signifie-t-il que cette transformation n'existe pas? Il serait, je crois, trop audacieux de l'affirmer. Il est, en effet, des transformations difficilement reproductibles, par exemple la transformation d'étain blanc en étain gris, dont l'existence n'est cependant pas douteuse. La seule conclusion que je crois pouvoir tirer dès à présent avec certitude est que cette transformation n'est pas un phénomène accompagnant constamment le vieillissement de l'ozone.

Pour affirmer que cette transformation n'existe pas, il faudrait d'ailleurs, quels que soient le nombre et la variété des expériences faites, pouvoir démontrer de façon certaine que des erreurs se sont glissées dans les expériences de Piccard et Bonazzi, comme dans celles de H. Becquerel et de Schumeister.

A la vérité, je ne pense pas que la méthode de Piccard et Bonazzi, bien que fort ingénieuse puisqu'elle permet d'éviter le dosage de l'ozone, convienne parfaitement à l'étude de l'évolution des propriétés magnétiques de l'oxygène ozoné. L'ozone, en effet, n'est pas stable au point de vue chimique. Si la surface intérieure du tube renfermant le mélange d'oxygène et d'ozone n'est pas absolument uniforme, il est possible qu'au bout de peu de temps ce mélange ait perdu

son homogénéité. Comme la décomposition de l'ozone s'effectue, sous volume constant, avec augmentation de pression, cette décomposition peut provoquer un déplacement de la surface de séparation de l'oxygène ozoné et de l'oxygène, et même, si cette décomposition est assez poussée, faire sortir cette surface de séparation de la région dans laquelle le champ est uniforme. Si l'on tient compte de ce que les forces exercées par le champ magnétique prennent naissance, pour la plus grande part, dans une région assez étroite, voisine des pièces polaires, où le carré du champ varie très rapidement, si l'on suppose, d'autre part, que la décomposition de l'ozone a lieu surtout en dehors de l'entrefer, (cette supposition n'est pas invraisemblable car la région de l'appareil située dans l'entrefer a été travaillée au chalumeau), on peut comprendre facilement qu'il n'est pas impossible que, au bout de quelque temps, à la sortie de l'entrefer, la branche qui doit théoriquement renfermer de l'oxygène pur renferme, en fait, un oxygène ozoné plus concentré en ozone que celui qui se trouve dans la région correspondante de l'autre branche de l'appareil. Dans ces conditions, l'appareil serait en quelque sorte inversé. Lorsqu'on appliquerait le champ, le micromanomètre semblerait indiquer que l'ozone refoule l'oxygène. Si, pour compenser cette action, on inclinait l'appareil, il faudrait, du fait que la différence des densités moyennes du gaz dans les deux branches aurait diminué, donner à cette inclinaison une valeur anormale qui ferait croire à une grande différence des susceptibilités, donc, à un très fort paramagnétisme de l'ozone.

Je ne saurais évidemment affirmer que de telles conditions ont été réalisées dans les expériences de Piccard et Bonazzi ; j'ai voulu simplement montrer que la méthode employée n'est pas absolument sûre et que ces expériences ne peuvent suffire, à elles seules, pour établir d'une façon certaine, la réalité d'une transformation profonde des propriétés magnétiques de l'ozone.

Les expériences de Schumeister ne me paraissent pas non plus présenter toute la sécurité désirable. Il suffirait que la proportion des impuretés contenues dans l'oxygène préparé avec le chlorate de potassium soit plus grande que la proportion d'ozone dans l'oxygène ozoné pour que les conclusions de Schumeister soient fausses.

Je vois moins bien comment les résultats de H. Becquerel pourraient être erronés. Becquerel a employé la méthode de Faraday sous une forme analogue à celle qu'a utilisée Vaidyanathan et à celle que j'ai utilisée moi-même. Comme je l'ai déjà dit, il indique qu'il pouvait suivre la décomposition de l'ozone dans son appareil de mesures, d'après la diminution du paramagnétisme du gaz. Si cette observation était due à l'intervention d'une cause parasite, il faudrait que cette cause ait provoqué : ou une diminution du paramagnétisme du gaz, ou une augmentation du paramagnétisme de l'équipage, ou encore une augmentation de la constante de torsion du fil de suspension de cet équipage.

Cette dernière hypothèse, tout à fait invraisemblable, est à rejeter, d'autant plus que H. Becquerel a vérifié, en mesurant la période d'oscillation de l'équipage, que le fil de suspension, qui était un fil d'or, n'était pas attaqué par l'ozone.

La première hypothèse (diminution anormale du paramagnétisme du gaz) ne pourrait, je crois, être justifiée que par une rentrée d'air ou une élévation de la température de l'oxygène renfermé dans l'éprouvette. Comme l'appareil était rempli d'oxygène ozoné sous la pression atmosphérique, on ne voit pas comment, même si l'étanchéité de cet appareil était imparfaite, une rentrée d'air importante aurait pu se produire. Une rentrée d'air ne pourrait d'ailleurs pas permettre d'expliquer que la déviation observée après le remplissage avec de l'oxygène ozoné soit plus grande qu'avec l'oxygène pur.

On ne peut pas non plus supposer que l'effet observé par

H. Becquerel était dû à une élévation de température. Becquerel note, en effet, que les mesures avec l'oxygène ozoné et avec l'oxygène ont été faites à la température de 10° , et, même s'il n'avait pas pris ce soin, l'élévation de température, d'une trentaine de degrés au moins, nécessaire pour expliquer les phénomènes observés, aurait dû être considérée comme tout à fait invraisemblable.

Reste la variation des propriétés magnétiques de l'équipage. Comment le paramagnétisme de l'équipage aurait-il pu augmenter ? Ou, ce qui est équivalent, comment son diamagnétisme aurait-il pu diminuer ?

H. Becquerel n'a pas indiqué comment le tube court qui constituait son équipage était relié au fil d'or auquel il était suspendu. Aurait-il employé, pour cette fixation, une cire diamagnétique qui aurait donné en présence d'ozone des ozonides volatils ?

Cette supposition me paraît invraisemblable ; le diamagnétisme de l'équipage aurait, en effet, à chaque expérience, subi une diminution permanente qui aurait empêché H. Becquerel de trouver le même résultat dans deux expériences consécutives.

L'hypothèse qui me paraîtrait la plus plausible m'a été suggérée par le petit accident survenu à mon propre appareil de mesures magnétiques, accident qui avait créé une légère fuite dans la paroi de l'équipage. Si le tube court, constituant l'équipage utilisé par Becquerel était imparfaitement clos, cet équipage se vidait, lui aussi, lorsqu'on faisait le vide dans l'éprouvette et cela, avec un retard d'autant plus grand que la fuite était moins importante. Lorsque l'éprouvette se trouvait remplie d'oxygène ozoné, ce gaz devait pénétrer progressivement dans l'équipage et augmenter son paramagnétisme, simulant ainsi une diminution du paramagnétisme de l'oxygène ozoné et une décomposition de l'ozone. Il aurait fallu, cependant, pour que ce phénomène de variation apparente de la susceptibilité du gaz n'apparaisse pas

dans les mesures avec l'oxygène et pour que la susceptibilité de l'oxygène pur paraisse plus petite que celle de l'oxygène ozoné, qu'avant le remplissage de l'appareil de mesures avec l'oxygène, cet appareil n'ait pas été vidé. (Il aurait pu être rempli en le faisant traverser par un courant gazeux).

Ce qui ôte à l'hypothèse d'une fuite dans l'équipage une partie de sa vraisemblance est que H. Becquerel a trouvé que l'oxygène ozoné préparé en refroidissant les ozoneurs dans un mélange réfrigérant est plus paramagnétique que l'oxygène ozoné préparé avec des ozoneurs non refroidis. Si, au début de chaque série de mesures magnétiques la pression dans l'équipage avait été approximativement la même, l'oxygène ozoné le plus riche en ozone aurait dû, si cet ozone avait eu les propriétés constatées par Wulf, par Vaidyanathan et par moi-même, apparaître comme étant le moins paramagnétique. Pour expliquer les résultats de H. Becquerel, il faudrait supposer : ou bien que l'intervention d'un facteur parasite supplémentaire ait fait que l'oxygène ozoné préparé à basse température fût le moins riche en ozone, ou encore que le paramagnétisme initial de l'équipage était plus grand dans les mesures avec l'ozone le moins concentré que dans les autres mesures. Cette dernière condition aurait été remplie si H. Becquerel avait attendu un peu plus longtemps avant de commencer ses mesures avec l'ozone le moins concentré lorsque l'appareil était rempli, ou encore s'il avait, avant le remplissage de son appareil avec l'oxygène ozoné le moins riche, vidé cet appareil pendant un temps trop court pour que l'équipage ait pu se vider complètement.

A moins qu'une cause importante d'erreur ne m'échappe, il faudrait donc, pour que les conclusions de H. Becquerel soient fausses, qu'un certain nombre de conditions aient été réalisées simultanément. La probabilité pour qu'elles l'aient été effectivement s'en trouve diminuée.

Il reste cependant, dans la publication de Becquerel, deux

points qui doivent être notés : la décomposition très rapide de l'ozone à la température de 10^0 , (ce serait alors une propriété particulière à l'ozone fortement paramagnétique), et l'annonce de mesures plus précises dont le résultat n'a jamais été publié.

Si l'existence d'une forme d'ozone fortement paramagnétique ne peut être considérée comme absolument certaine, ni même comme très probable, il ne paraît donc pas non plus possible d'affirmer que cette forme d'ozone n'existe pas. Je voudrais, avant de prendre une attitude plus catégorique, poursuivre les recherches que j'ai déjà effectuées sur l'oxygène ozoné gazeux. Je voudrais, en particulier, faire quelques expériences à des températures un peu plus élevées que celles où j'ai opéré, et surtout, faire varier la source d'oxygène. (H. Becquerel n'a pas indiqué comment il préparait son oxygène. L'utilisation de la méthode au chlorate de potassium qui était très courante autrefois paraîtrait présenter un certain intérêt).

J'exposerai maintenant les expériences que j'ai faites en vue de déterminer avec précision la susceptibilité magnétique de l'ozone, tel qu'on l'obtient par ses procédés habituels de préparation.

Choix d'une méthode pour mesurer d'une façon aussi précise que possible la susceptibilité magnétique de l'ozone. — L'une des principales difficultés de l'étude des propriétés magnétiques de l'ozone vient de ce que ce corps s'obtient toujours mélangé avec l'oxygène dont la susceptibilité magnétique est grande.

La méthode d'étude qui se présente la première à l'esprit consiste à mesurer, par l'un des procédés classiques, la susceptibilité magnétique d'oxygène ozoné gazeux, tel qu'on l'obtient avec les générateurs habituels, doser l'ozone dans ce mélange, en déduire le titre en oxygène et, connaissant la susceptibilité magnétique de ce dernier gaz, calculer en

appliquant la loi des mélanges la susceptibilité magnétique de l'ozone.

C'est ainsi qu'ont procédé Wulf et Vaidyanathan. Malheureusement, leurs résultats ⁽¹⁾ indiquent que, si toutefois il ne s'est pas glissé d'erreur systématique dans leurs mesures, les propriétés magnétiques de l'ozone renfermé dans les mélanges qu'ils ont étudiés sont complètement masquées par les propriétés magnétiques de la quantité d'oxygène correspondant aux erreurs fortuites de dosage.

Bien qu'avec les moyens dont nous disposons à Bellevue pour la production des champs magnétiques il eût été certainement possible d'améliorer les résultats déjà obtenus avec l'oxygène ozoné, j'ai pensé que j'avais le maximum de chances de réussir dans mon entreprise en m'adressant à l'ozone liquide. Sous cette forme, l'ozone peut, en effet, s'obtenir très pur, et, à la température de l'air liquide, sa vitesse de décomposition est pratiquement nulle. Malheureusement, l'ozone liquide est un explosif très brisant dont la manipulation exige beaucoup de précautions.

J'ai été guidé dans le choix de la méthode de mesures magnétiques par les considérations suivantes :

La méthode adoptée devra être, autant que possible, une méthode de mesures absolues. (Il n'y a guère, en effet, que l'oxygène liquide, dont les propriétés magnétiques ont été soigneusement étudiées à Leyde, qui serait susceptible de servir de liquide étalon aux températures où l'on devrait opérer. Or, il était probable, d'après les résultats obtenus dans l'étude de l'oxygène ozoné gazeux, que les propriétés magnétiques de l'ozone liquide seraient très différentes de celles de l'oxygène liquide ce qui aurait rendu ce dernier corps impropre à l'étalonnage de l'appareil de mesures ⁽²⁾).

D'autre part, l'ozone devra pouvoir être introduit dans l'appareil de mesures par distillation dans le vide.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ On aurait peut-être pu utiliser l'oxygène gazeux comprimé.

Enfin, comme la manipulation de l'ozone liquide n'est pas exempte de danger, les mesures devront porter sur une quantité d'ozone aussi faible que possible.

On trouvera une étude critique très complète des diverses méthodes de mesures de la susceptibilité magnétique des liquides dans le travail de P. Sève ⁽¹⁾. Je ne reprendrai pas ici cette étude. Les deux principales méthodes de mesures absolues sont la méthode de dénivellation et la méthode du cylindre. Ces deux méthodes ont déjà été utilisées à Leyde, la première pour l'étude de l'oxygène liquide ⁽²⁾ et la seconde pour l'étude des mélanges d'oxygène et d'azote liquide ⁽³⁾. Elles pourraient se prêter toutes les deux à l'étude de l'ozone liquide. Les principaux éléments de comparaison entre les deux méthodes sont, je crois, les suivants :

La densité de l'ozone liquide étant, à la température d'ébullition de l'azote liquide, d'environ 1,7, il correspondrait, à une dénivellation de 1 mm., une force de 1,7 mg. poids par millimètre carré de section du cylindre si la longueur de ce cylindre était égale à la distance entre les ménisques.

Le calibrage du tube en U utilisé dans la méthode de dénivellation n'a besoin d'être bon que dans la région où se déplacent les ménisques, ce qui permet, en réunissant les branches verticales de l'U par un tube capillaire, de donner à ces branches verticales une section beaucoup plus grande que la section moyenne de l'index liquide.

Le calibrage du tube employé dans la méthode du cylindre doit être bon sur une grande longueur, surtout lorsque l'électro-aimant dont on dispose est de grandes dimensions.

Les phénomènes capillaires représentent la principale cause d'erreurs dans la méthode de dénivellation; cepen-

(1) P. SÈVE. *Ann. de Chim. et Phys.*, 27 (1912), 189 et 425.

(2) KAMERLINGH ONNES et PERRIER. *Comm. Leiden*, n° 116, 1910.

(3) PERRIER et KAMERLINGH ONNES. *Comm. Leiden*, n° 139, 1914.

dant, si les tubes sont très propres ainsi qu'ils doivent l'être pour recevoir de l'ozone liquide et si la dénivellation est faible, ces erreurs ne doivent pas être grandes. (Si l'on appliquait la méthode du cylindre sous la forme qu'on lui a donnée à Leyde, les phénomènes capillaires pourraient aussi introduire des erreurs car le cylindre d'épreuve était supporté par des flotteurs plongeant dans du mercure.)

La force exercée par le champ sur un tube plein de liquide est la somme des forces exercées sur le tube et sur le liquide. Il faudrait donc, si l'on adoptait la méthode du cylindre, déterminer l'action du champ sur le tube vide, à basse température. Cette mesure supplémentaire introduirait des erreurs, surtout si, au cours des expériences, (mesures magnétiques ou remplissage du cylindre), il se déposait, sur la paroi externe du tube, du givre ou des poussières.

La méthode de dénivellation donne directement la susceptibilité spécifique qui, multipliée par le poids moléculaire, donne la susceptibilité moléculaire, grandeur intéressante au point de vue théorique.

La méthode du cylindre donne la susceptibilité par unité de volume; pour calculer la susceptibilité moléculaire il faut faire intervenir la densité. Ceci n'est pas sans inconvénient dans le cas de l'ozone liquide car les données relatives à sa densité sont assez discordantes.

Si l'on fixe à 1 cm^3 environ la quantité d'ozone liquide à utiliser dans chaque mesure, ce qui, pour un cylindre de 30 cm. de long, imposerait une section d'environ 3 mm^2 ⁽¹⁾, à une dénivellation de 1 mm. correspondrait une force de 5 mg. environ. Si l'on admet que les ménisques pourraient être pointés avec une précision du $1/50^{\text{e}}$ de mm. et si l'on tient compte des erreurs particulières à la méthode du cylindre, erreurs dont l'importance relative est d'autant plus

(1) Cette quantité d'ozone permettrait de prévoir une section supérieure à 10 mm^2 pour les branches latérales d'un tube en U dont les branches seraient distantes de 30 cm.

grande que la quantité de substance utilisée est plus faible, on voit que, même si l'on mesurait les forces avec une balance de précision, la méthode du cylindre ne pourrait guère rivaliser avec la méthode de dénivellation. C'est ce qui m'a fait opter pour cette dernière méthode. (La méthode du cylindre, sous la forme où elle a été appliquée à Leyde ne serait pas assez sensible pour être appliquée à 1 cm^3 d'ozone liquide. Elle a cependant donné de bons résultats avec des liquides fortement paramagnétiques qui pouvaient, sans inconvénient, être utilisés en quantités assez grandes).

Appareil de mesures magnétiques. — La première difficulté qui se présente dans l'application de la méthode de dénivellation à l'étude des propriétés magnétiques d'un gaz liquéfié réside dans la construction d'un thermostat. Cette difficulté a été résolue à Leyde en utilisant un vase de Dewar ayant la forme d'un U. J'ai eu moi-même l'intention de faire construire un appareil de ce genre, mais cette construction présente un certain nombre de difficultés et je n'ai pas trouvé, au début de mes recherches, un constructeur qui veuille bien s'en charger ⁽¹⁾.

Cette première difficulté m'a conduit à construire une large cuve plate à doubles parois argentées dans lesquelles on pouvait faire le vide. Je comptais immerger dans cette cuve un tube ayant la forme d'un cadre rectangulaire dans lequel j'aurais distillé de l'ozone; j'aurais observé la dénivellation au travers de « regards » que j'avais ménagés dans les argentures. Malheureusement, l'essai de la cuve avec de

⁽¹⁾ Actuellement, je pourrais certainement faire construire, et, peut-être, construire moi-même, un semblable appareil; je ne regrette pas, cependant, d'avoir été contraint d'abandonner cette solution, car, en raison du danger qu'il y a de vider par distillation un capillaire en forme d'U plein d'ozone liquide, il est probable que, si cet appareil avait été construit, il eût été pulvérisé dès les premiers essais.

l'air liquide lui a été fatal: Les grandes glaces de Pyrex, refroidies inégalement, se sont brisées et il m'a fallu chercher une autre solution. J'ai été ainsi conduit à faire construire l'enceinte métallique à double paroi représentée dans la figure 6.

Cette enceinte est en laiton non magnétique ; ses éléments sont assemblés par des brasures à l'argent. Les fuites qui subsistaient dans la double paroi ont été bouchées en immergeant tout l'appareil dans un bain d'étain. L'écrasement de la double paroi sous la pression atmosphérique est évité à l'aide de cales d'amiante, régulièrement réparties entre les deux parois, et maintenues en place par de petits ergots soudés dans la paroi intérieure. L'épaisseur de cette enceinte est diminuée dans sa moitié inférieure (coupe AB) afin de limiter la consommation de réfrigérant ; elle est réduite au minimum dans la région qui doit venir entre les pièces polaires, (coupe CD). L'ensemble de l'appareil est calorifugé à l'aide de râpure de liège maintenue dans une boîte en contreplaqué. Un espace est ménagé dans les parois de cette boîte pour le passage des pièces polaires.

Le tube renfermant l'ozone liquide n'est pas, au moment de la mesure, en contact direct avec le réfrigérant ; il se trouve dans une sorte de puits aplati disposé dans le plan de symétrie de l'appareil. Ce puits communique avec l'extérieur par deux tubulures de section rectangulaire très aplatie qui sont baignées par le réfrigérant sur une longueur d'environ 8 cm. Elles se prolongent à l'extérieur sous forme de tubes à double paroi. Si, ces tubulures étant ouvertes, on verse de l'air liquide dans l'espace réservé au réfrigérant, il sort par ces tubulures un courant intense d'air froid chargé d'un brouillard de glace. Pour éviter ce courant d'air, obtenir une température uniforme dans l'espace occupé par l'ozone et, en même temps, permettre d'observer les ménisques, j'ai bouché ces tubulures en y adaptant des tubes amovibles en laiton, fermés eux-mêmes par deux glaces de Pyrex. L'étanchéité

de cette fermeture était assurée de façon suffisante à l'aide de joints en paraffine sur le pourtour de chaque glace et sur le pourtour des tubes. Les glaces, travaillées avec soin dans les ateliers de l'Institut d'Optique, ne pouvaient pas introduire d'erreur appréciable dans les mesures de dénivellation. J'évitais le dépôt de givre sur les glaces en balayant l'entrée des tubulures avec de l'hydrogène desséché par refroidissement à la température de l'air liquide. J'envoyais cet hydrogène, préalablement réchauffé, dans des tubes en bois à section rectangulaire qui coiffaient les tubulures de l'enceinte métallique. Ces tubes en bois étaient fermés, eux aussi, par des glaces de Pyrex, travaillées optiquement, sur le pourtour desquelles j'avais coulé de la paraffine. Ces glaces n'étaient pas refroidies et ne se recouvraient par conséquent pas de givre.

Le tube renfermant l'ozone liquide avait la forme d'un cadre *abdefg* (fig. 6). La branche *fg* était constituée par un tube capillaire d'environ $1/2$ mm² de section et 30 cm. de longueur. Les tubes verticaux *ag* et *ef* avaient environ 3 mm. de diamètre intérieur; ils étaient toujours prélevés bout à bout dans une même canne de Pyrex afin que leurs diamètres soient aussi égaux que possible. L'ampoule *a* était destinée à recevoir l'ozone liquide au cours du remplissage de l'appareil [Pour cette opération, le cadre était orienté à 90° de sa position normale (voir planche I, fig. 1)]. La branche *ab*, dans laquelle s'effectuait la condensation de l'ozone était constituée par un tube mince de 1 cm. de diamètre environ dans l'axe duquel était soudé un tube plus petit qui déversait l'ozone liquide directement dans l'ampoule. Les tubes *bc* et *de* communiquaient entre eux par l'intermédiaire d'un tube en U, coudé dans un plan perpendiculaire à celui du cadre. Ce tube assurait l'égalisation des pressions au-dessus des deux ménisques liquides. Je lui ai donné la forme d'un U afin qu'il permette l'introduction, entre les tubes *bc* et *df*, d'un écran E. Cet écran était constitué par une bande de

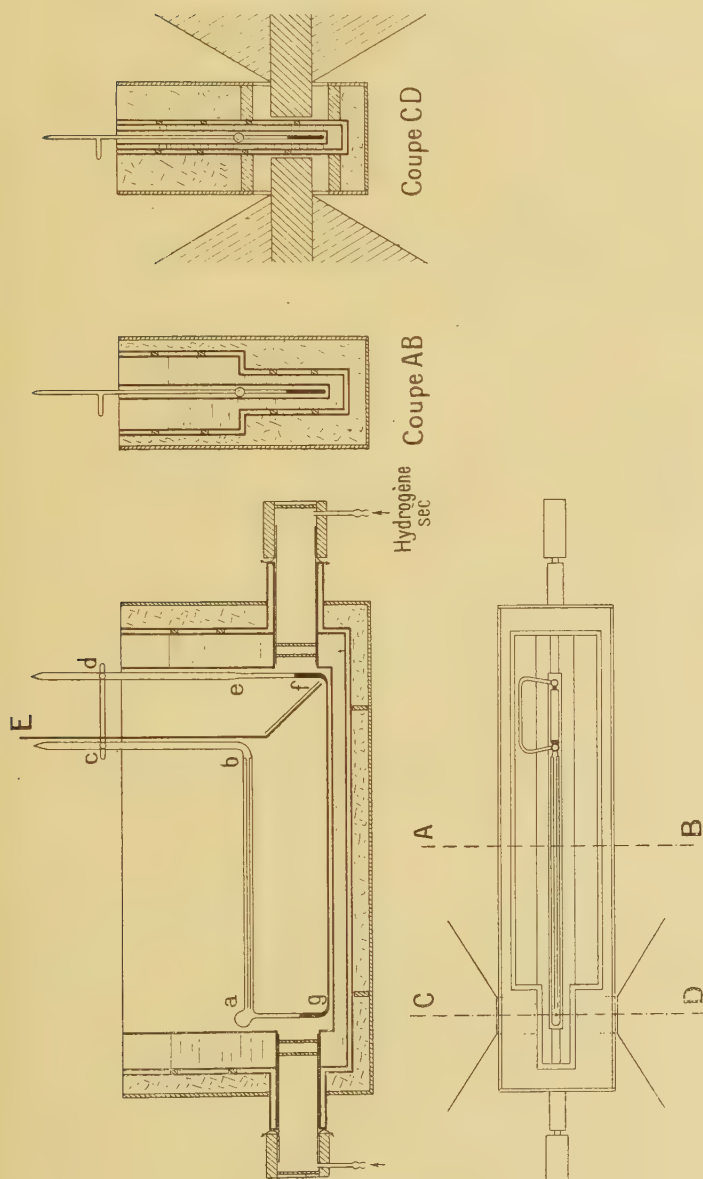


Fig. 6.

laiton coudée à 135° à sa partie inférieure. La région coudée portait une bande de bristol qui, éclairée violemment par un faisceau lumineux vertical, constituait un fond lumineux sur lequel on pouvait commodément observer les ménisques.

Avant de donner le résultat de mes mesures magnétiques je décrirai les différentes phases d'une expérience : préparation de l'ozone liquide, sa purification, son analyse, mesures de champ et mesures de température.

Préparation de l'ozone liquide.

Comme les discussions relatives à l'existence ou à la non-existence de produits plus condensés que l'ozone ne sont pas encore closes, comme, d'autre part, il règne encore un certain doute au sujet de l'existence de deux variétés d'ozone de propriétés magnétiques très différentes, j'ai cru bon de rechercher si l'ozone préparé de diverses façons présente toujours exactement les mêmes propriétés magnétiques. J'ai donc construit des appareils me permettant d'utiliser les deux principaux procédés de préparation de l'ozone : action de l'effluve électrique sur de l'oxygène pur, électrolyse de l'acide sulfurique dilué avec une haute densité de courant à l'anode.

Préparation par l'effluve. — L'appareil qui m'a servi dans cette préparation est représenté dans la figure 7. J'ai préparé l'oxygène en chauffant dans le ballon A du permanganate de potassium pur. Au-dessus de ce ballon se trouvait un tube à coton de verre, B, dont le rôle était de retenir les poussières. L'oxygène passait ensuite dans un piège C qui servait de flacon de garde vis-à-vis de l'acide sulfurique renfermé dans le laveur D. Ce laveur me servait à contrôler la vitesse du courant d'oxygène ; il produisait en même temps une pre-

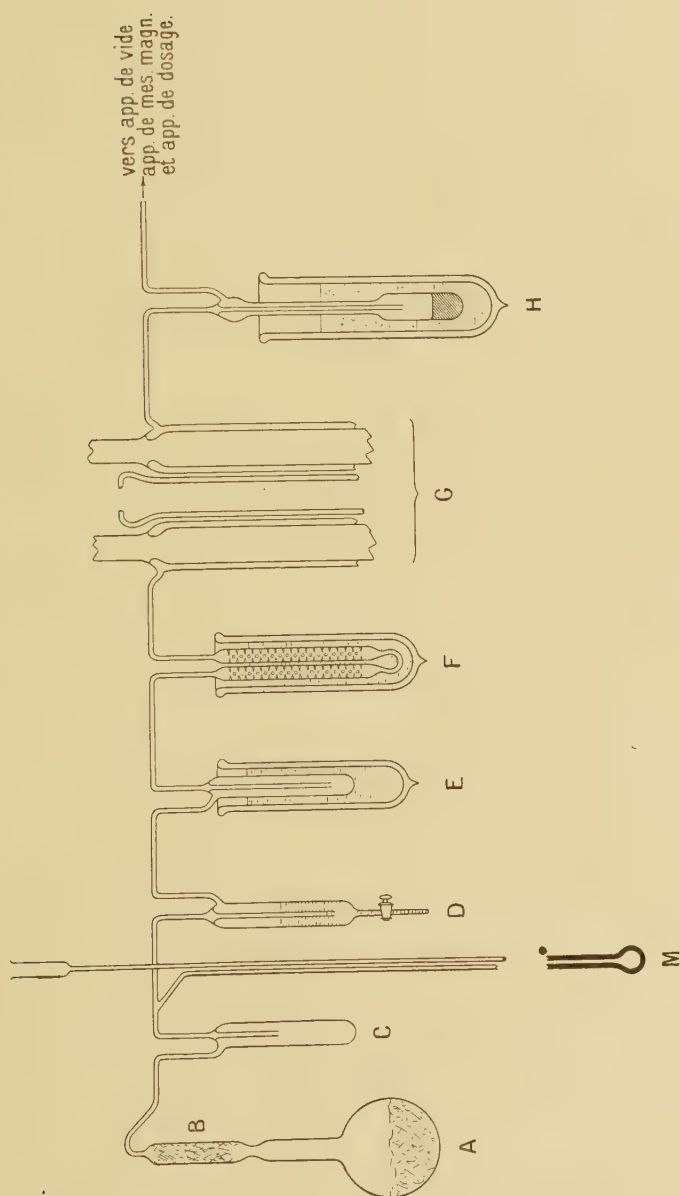


Fig. 7.

mière dessiccation du gaz. (Le laveur D est muni à sa partie inférieure d'un robinet parce que je n'introduisais l'acide dans ce laveur qu'après avoir purgé complètement d'azote mon appareil. Pour réaliser cette dernière opération je faisais le vide dans tout mon appareil, puis je chauffais un peu le permanganate afin de faire monter la pression jusque vers 15 ou 20 cm. de mercure et je faisais le vide de nouveau). La dessiccation complète de l'oxygène était obtenue dans les « pièges » E et F plongés dans l'oxygène liquide. Le tube F était connecté par soudure avec l'entrée d'une série de quatre ozoneurs de Berthelot, G., en Pyrex que j'ai décrits antérieurement, (cf. page 9). A la sortie de ces ozoneurs était soudée une ampoule H. Dans cette ampoule, plongée dans l'oxygène liquide, l'ozone se condensait presque intégralement tandis qu'une partie seulement de l'oxygène se liquéfiait. J'obtenais ainsi une liquide bleu intense qui se séparait, en général, en deux couches d'opacités différentes ⁽¹⁾, et dont la concentration moyenne en ozone était beaucoup plus grande que celle de l'oxygène ozoné sortant des ozoneurs. Le tube de sortie de l'ampoule H était soudé sur une canalisation en Pyrex qui communiquait avec le dispositif servant à faire le vide, les appareils de mesures magnétiques et de dosage. Cette canalisation portait encore un tube effilé par lequel pouvait sortir l'oxygène non condensé par l'ampoule H. (Ce tube effilé était naturellement fermé lorsqu'avant de faire fonctionner les ozoneurs, je purgeais d'azote l'appareil. Il restait fermé tant que la pression de l'oxygène était inférieure à la pression atmosphérique. Cette pression était mesurée par le manomètre à mercure M).

Préparation électrolytique. — L'appareil qui m'a servi à cette préparation se compose de 3 cuves électrolytiques conformes au modèle représenté dans la figure 8. Ce modèle

(¹) SCHWAB, *Z. phys. Chem.*, 40, 529-625, 1924.

m'a été inspiré par celui de Fisher ⁽¹⁾ dont il ne diffère que par quelques détails. Le bac électrolytique est constitué par trois gros tubes de pyrex reliés entre eux par des soudures latérales. L'anode se trouve au fond du tube central. Elle est constituée par un petit tube de platine, de 2 mm. de diamètre et 0,2 mm. d'épaisseur, soudé entre deux tubes verticaux de cristal, de manière que ce tube de platine soit découvert

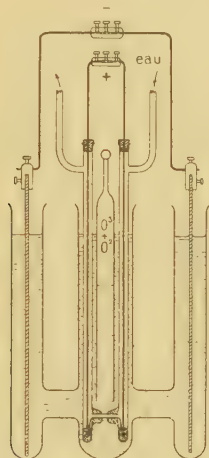


Fig. 8.

sur une longueur d'environ 2 mm. (La surface de l'anode est approximativement 12 mm²). Les tubes de cristal permettent de refroidir l'anode à l'aide d'une circulation d'eau. Le courant électrique est amené à l'anode par deux fils de platine soudés sur ses extrémités. Ces fils plongent dans du mercure en même temps que deux fils de cuivre passant dans l'axe des tubes de cristal. Les deux fils de cuivre sont réunis par un serre-fils qui joue en même temps le rôle de borne d'entrée

(1) FISCHER et MASSENEZ. *Z. anorg. Chem.*, 502, 202, 1906.

du courant. Les cathodes, constituées par deux lames de plomb, sont situées dans les réservoirs latéraux. L'hydrogène se dégage librement dans l'atmosphère, l'oxygène ozoné est recueilli dans une petite cloche en Pyrex qui surmonte l'anode. Le liquide soumis à l'électrolyse est de l'acide sulfurique à 10 o/o environ. L'intensité du courant était de 7 à 8 ampères, ce qui représentait une densité de courant d'en-

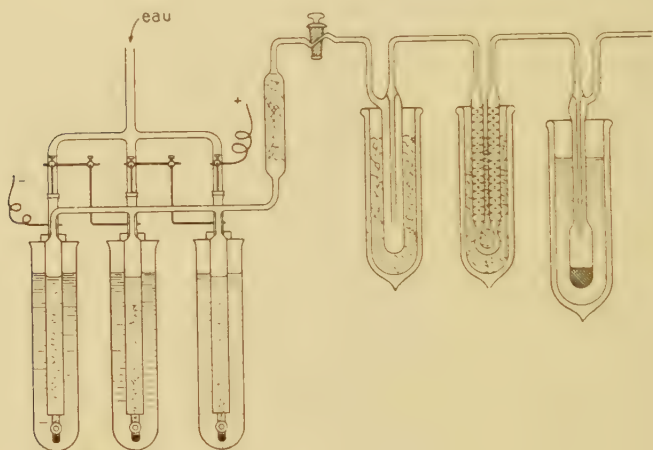


Fig. 9.

viron 60 ampères par centimètre carré d'anode. (Si la densité du courant dépasse cette limite il apparaît à l'anode des phénomènes lumineux accompagnés d'un crépitement assez intense). L'oxygène ozoné produit dans ces conditions contenait environ 10 o/o d'ozone.

Les trois cuves électrolytiques étaient disposées, sur un bâti en laiton, dans un bac en ardoise où j'établissais une circulation d'eau. L'acide sulfurique se trouvait ainsi refroidi par l'extérieur. Dans mes premières expériences, j'utilisais, au lieu d'un courant d'eau, de la glace râpée ; l'acide sulfurique étant plus froid, l'oxygène ozoné était un peu plus

riche en ozone, mais ce faible avantage ne compensait pas la peine qu'il fallait se donner pour râper quotidiennement de 70 à 80 kilogrammes de glace.

Le courant électrique traversait successivement les trois cuves associées en série; le courant d'eau, servant à refroidir les anodes, se partageait entre les trois, (fig. 9). La différence de potentiel aux bornes était d'environ 20 volts par cuve.

Les trois petites cloches qui recueillaient l'oxygène ozoné étaient soudées latéralement sur un même tube de verre. Ce tube conduisait le gaz, d'abord à un tube à coton de verre dont rôle était de retenir les gouttelettes liquides entraînées, puis, par l'intermédiaire d'un robinet à garde de mercure, lubrifié à l'acide sulfurique, à deux « pièges », refroidis par de la glace carbonique, jouant le rôle de desséchants, et enfin à une ampoule, plongée dans l'oxygène liquide, où l'ozone se condensait ⁽¹⁾.

Dans mes dernières expériences, j'ai combiné les deux modes de préparation de l'ozone en envoyant dans les ozoneurs de l'oxygène ozoné préparé électrolytiquement. Ce montage est représenté dans la planche II, fig. 1. J'ai dû intercaler entre les ozoneurs et la cuve électrolytique un petit gazomètre à acide sulfurique. Je pouvais, en utilisant ce gazomètre, faire le vide dans les ozoneurs pour les purger d'azote et les remplir ensuite d'oxygène ozoné préparé électrolytiquement.

Purification de l'ozone liquide. — J'ai purifié l'ozone liquide en utilisant le procédé classique qui consiste à faire le vide au-dessus de lui, à la température de l'air liquide. Ce

(1) Le rôle du robinet placé à la suite du tube à coton de verre était de me permettre de faire le vide dans la partie de l'appareil située du côté de l'ampoule à ozone, ou encore, de souffler dans cette partie de l'appareil pour y effectuer des soudures au chalumeau.

procédé est applicable à cause de la très grande différence des tensions de vapeur de l'oxygène et de l'ozone à cette température. (La tension maxima de l'ozone est inférieure à $1/10^6$ de millimètre de mercure). Le degré de pureté qu'il est possible d'atteindre par ce moyen n'a pu être précisé jusqu'à présent par les chimistes à moins de 1 o/o près environ parce que les procédés classiques de dosage de l'ozone ne permettent guère de faire mieux. (On verra plus tard que les mesures magnétiques elles-mêmes fournissent un moyen de faire ces dosages avec plus de précision).

J'ai pris des précautions pour pousser la purification de l'ozone, par le procédé décrit, aussi loin que possible.

Afin de ne pas envoyer d'ozone dans la pompe à vide, j'ai interposé, entre cette pompe et l'ampoule d'ozone, des « réservoirs de vide ». Ces « réservoirs » étaient constitués par deux ballons de trois litres en Pyrex, (fig. 10). Chacun d'eux était pourvu de quatre ajutages fermés par des robinets. Les robinets r_1 et r'_1 permettaient de faire communiquer les ballons avec la pompe à vide, r_2 et r'_2 , avec une canalisation d'air comprimé, r_3 et r'_3 , avec l'ampoule à ozone, r_4 et r'_4 , avec l'atmosphère extérieure. Ce dispositif permettait de réaliser les opérations suivantes : vider les ballons, les mettre en communication avec l'ampoule à ozone, les isoler de cette ampoule et balayer l'ozone qu'ils renfermaient par un courant d'air, puis, les ballons étant pleins d'air, refaire le vide. Ayant à ma disposition deux ballons, je pouvais en vider un pendant que l'autre communiquait avec l'ampoule d'ozone liquide ou était traversé par un courant d'air.

Le vide était fait à l'aide d'une pompe à huile qui pouvait abaisser la pression au-dessous de $1/10^6$ de millimètre de mercure. Pour augmenter le débit aux basses pressions, j'ai aussi utilisé une trompe à vapeur de mercure suivie d'un piège à air liquide. Cette trompe, qui était évidemment inutile au début de la purification, pouvait être, à volonté, mise en série

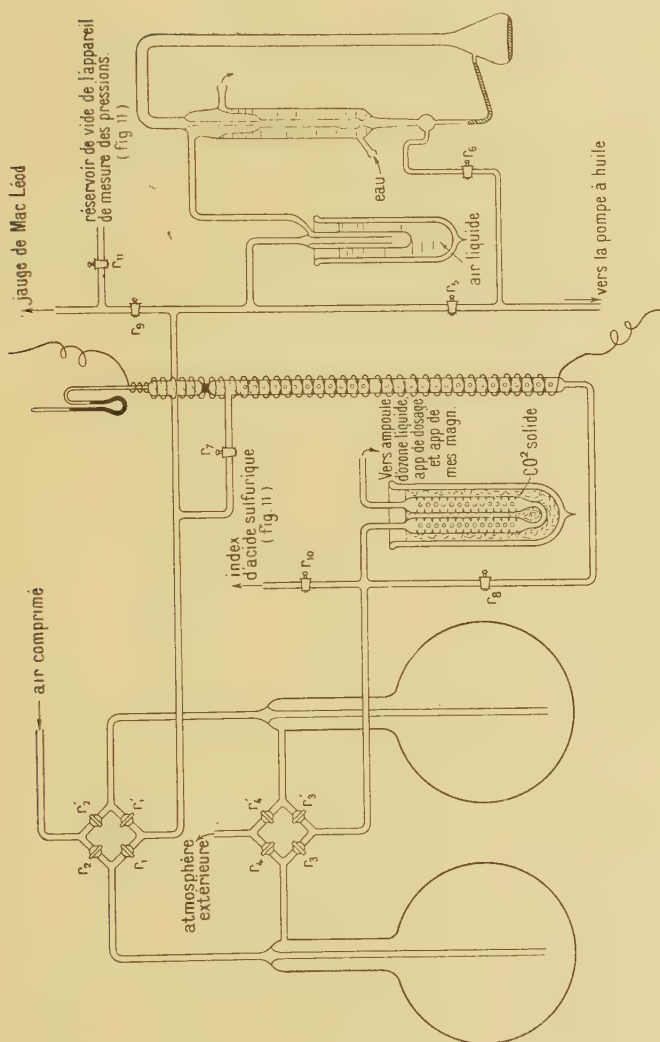


Fig. 10.

sur la canalisation de vide (robinet r_5 fermé et r_6 ouvert), ou mise hors circuit (r_6 fermé et r_5 ouvert). Lorsque la pression dans l'ampoule à ozone était tombée à quelques dixièmes de

millimètre de mercure, je cessais d'utiliser les réservoirs de vide et, en ouvrant les robinets r_7 et r_8 , je connectais la trompe à vapeur de mercure avec l'ampoule par l'intermédiaire d'un tube destructeur d'ozone. Ce tube était un tube à pointes, du modèle Vigreux, chauffé vers 400° par une résistance électrique. Sa température était réperée approximativement par un thermomètre à air. Ce thermomètre comprenait une ampoule, de même diamètre que le tube Vigreux, chauffée par le même fil enroulé de la même façon que sur ce dernier tube, et un petit manomètre tronqué relié à l'ampoule par un tube capillaire. La pression de l'air dans l'ampoule était, à la température ordinaire, d'environ 8 cm. de mercure. Le manomètre permettait de mesurer l'augmentation de cette pression sous un volume à peu près constant.

Lorsque je n'avais plus à craindre que des gouttes d'ozone soient projetées sur des parois chaudes par suite d'une ébullition trop tumultueuse, je favorisais le départ des dernières traces d'oxygène en agitant doucement l'ozone liquide. Cette agitation était provoquée par un dispositif mécanique qui, toutes les 10 ou 15 secondes, communiquait une impulsion à l'ampoule. [Les impulsions étaient données par une hampe de plume, fixée radialement sur une poulie en laiton qui était entraînée, par l'intermédiaire de poulies démultipliatrices, par un petit moteur électrique (voir fig. 1, planche II)]. J'ai pu me rendre compte de l'intérêt qu'il y a à agiter un liquide pour en extraire les dernières traces de gaz dissous, en cherchant à extraire les gaz dissous dans de l'acide sulfurique que je devais utiliser, comme on va le voir, dans l'appareil de mesure des pressions. Il faut agiter l'acide violemment et pendant longtemps dans le vide avant que tous les gaz dissous soient effectivement extraits. (La difficulté du départ des gaz est liée à la forte viscosité du liquide).

Le vide atteint dans les ballons pouvait être mesuré à l'aide d'une jauge de Mac Léod communiquant avec la cana-

lisation de vide par le robinet r_9 . La pression dans l'ampoule à ozone pouvait être mesurée à l'aide du dispositif représenté dans la figure 11. Ce dispositif comprend essentiellement un réservoir d'air à pression variable dans lequel on peut mesurer la pression à l'aide d'un petit manomètre à mercure, et un index d'acide sulfurique qui permet de comparer les

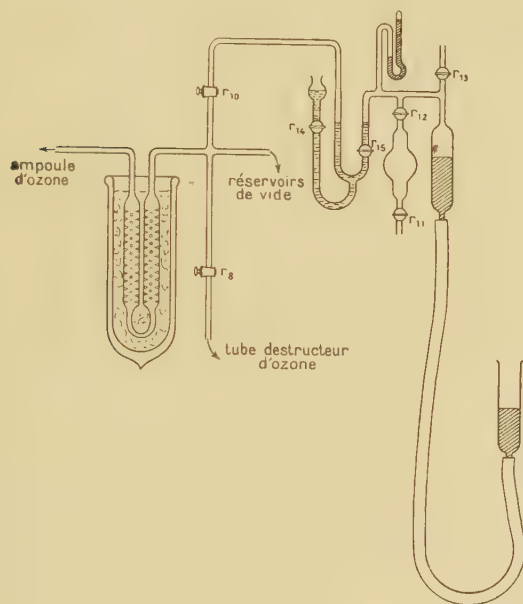


Fig. 11.

pressions existant dans ce réservoir et dans l'ampoule à ozone liquide. Je pouvais donner à la pression dans le réservoir d'air toutes les valeurs comprises entre la pression atmosphérique et la tension de vapeur de l'acide sulfurique par le jeu de la cuvette mobile à mercure, du robinet de rentrée d'air r_{13} et du réservoir de vide compris entre les robinets r_{12} (fig. 11) et r_{11} (fig. 10 et 11). L'index d'acide sulfurique, introduit dans l'appareil par le robinet r_{14} , était

immobilisé par le robinet r_{15} . Il suffisait d'ouvrir ce dernier robinet avec précaution pour savoir de quel côté de l'index la pression était la plus forte et dans quel sens il fallait faire varier la pression dans le réservoir d'air pour l'amener à être égale à la pression dans l'ampoule à ozone. Lorsque la pression au-dessus de l'ozone était trop faible pour être convenablement mesurée avec cet appareil, je la mesurais avec la jauge Mac Léod que je faisais communiquer avec l'ampoule par l'intermédiaire du destructeur d'ozone.

Dosage de l'ozone. — La méthode la plus employée dans les dosages courants d'ozone est la méthode iodométrique. On fait agir un volume déterminé de gaz sur une solution d'iodure de potassium. L'ozone déplace de l'iode et le dosage de l'ozone se trouve ramené à un dosage d'iode.

On dose encore souvent l'ozone dans les mélanges d'ozone et d'oxygène pur en mesurant la densité de ces mélanges.

On peut aussi, bien que ce procédé ait été moins employé, mesurer l'augmentation de pression produite, à volume constant, par la décomposition thermique de l'ozone.

La méthode iodométrique a fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux. L'action de l'ozone sur une solution d'iodure de potassium dépend, en effet, dans une certaine mesure, de la concentration de cette solution, de son acidité, et aussi de la concentration de l'ozone. Parmi les divers modes opératoires qui ont été proposés, celui qui est généralement adopté consiste à faire agir l'ozone sur une solution neutre et étendue d'iodure de potassium. On acidifie ensuite cette solution avec un peu d'acide sulfurique et l'on dose l'iode libre avec une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Cette méthode iodométrique paraît donner de bons résultats. Je n'ai pas cru, cependant, devoir m'y arrêter car le critérium qui a été choisi pour juger de la valeur de ces résultats est leur concordance avec ceux que donnent les mesures de densités. J'ai donc pensé qu'il valait mieux faire directe-

ment des mesures de densités, ou, ce qui est théoriquement équivalent, mesurer l'augmentation de pression produite par la décomposition thermique de l'ozone. (Ce dernier procédé permettrait de doser l'ozone dans un mélange renfermant autre chose que de l'ozone et de l'oxygène, pourvu que les autres gaz ne soient pas décomposables par une élévation de la température).

Il était difficile de dire, *à priori*, lequel de ces deux derniers procédés de dosage est susceptible de donner la plus grande précision. Une mesure de densité comporte une mesure de pression et des pesées ; le deuxième procédé comporte deux mesures de pression ⁽¹⁾.

Le choix avait, au fond, peu d'importance, car, ainsi qu'on le verra par la suite, ni l'un ni l'autre de ces procédés de dosage ne m'aurait donné une précision suffisante pour me permettre de résoudre convenablement le problème des propriétés magnétiques de l'ozone. Ces dosages n'ont cependant pas été inutiles car ils auraient pu me permettre, le cas échéant, de mettre en évidence des composés plus condensés que O^3 .

J'ai utilisé, pour les mesures de pression que comportaient mes dosages, un dispositif analogue à celui que j'ai déjà décrit à propos de la purification de l'ozone liquide (Cf. p. 47).

Le dispositif de dosage représenté dans la figure 12 comprend deux appareils raccordés par un rodage plan. Chacun de ces appareils est monté sur un bâti indépendant. L'appareil représenté à gauche comprend une ampoule *a* destinée à la condensation de l'ozone liquide à analyser, une ampoule *A* dans laquelle l'ozone liquide est vaporisé, puis,

(1) J'ai eu tout d'abord l'intention d'adopter le premier procédé. J'ai même fait construire dans ce but deux grandes ampoules en verre mince munies chacune d'un robinet et d'un rodage, puis, j'ai craint des ennuis de la part de la graisse des robinets et du rodage et, finalement, j'ai adopté la deuxième méthode.

après une première mesure de pression, décomposé, enfin, un index d'acide sulfurique analogue à celui que j'ai déjà décrit, dont le rôle est de permettre de constater l'égalité des pressions régnant de part et d'autre de cet index. Les ampoules a et A , l'ampoule A et le tube à acide sulfurique communiquent entre eux par des tubes capillaires. On remarquera sur la figure que l'une des branches de l'index passe dans l'axe d'un vase de Dewar. J'ai adopté cette disposition afin de pouvoir congeler l'acide sulfurique avec de la glace carbonique pendant la purification de l'ozone et le remplissage de l'appareil de dosage. (Pendant ces opérations le niveau de l'acide sulfurique devait se trouver à l'intérieur de Dewar). A la fin de la purification de l'ozone, la tension de vapeur de l'acide sulfurique aurait été gênante car elle est du même ordre de grandeur que la tension maxima de l'ozone à la température de l'oxygène liquide. En réalité, je ne me suis servi de ce vase de Dewar qu'une ou deux fois; dans les autres expériences, je n'introduisais l'acide au-dessus du robinet r_1 qu'au moment de faire le dosage. Le contact d'ozone gazeux sous très faible pression avec la vaseline employée pour lubrifier le robinet r_1 ne pouvait, en effet, présenter un gros inconvénient.

L'appareil représenté à droite dans la figure 12 comprend essentiellement un réservoir d'air à pression variable. On reconnaîtra les éléments qui permettent de faire varier cette pression : réservoir de vide, robinet de rentrée d'air, cuvette mobile à mercure. Cette cuvette a été munie d'un bouchon non étanche en laiton dans l'axe duquel passe une longue vis qui permet un réglage fin de la pression dans le réservoir d'air à pression variable. La pression dans ce réservoir est mesurée à l'aide d'un grand manomètre à mercure. J'ai donné aux tubes de ce manomètre un diamètre assez grand, (environ 15 mm.), afin de diminuer les erreurs capillaires. Pour n'avoir pas à redouter d'erreur provenant de l'imperfection du vide dans la chambre manométrique, je faisais le

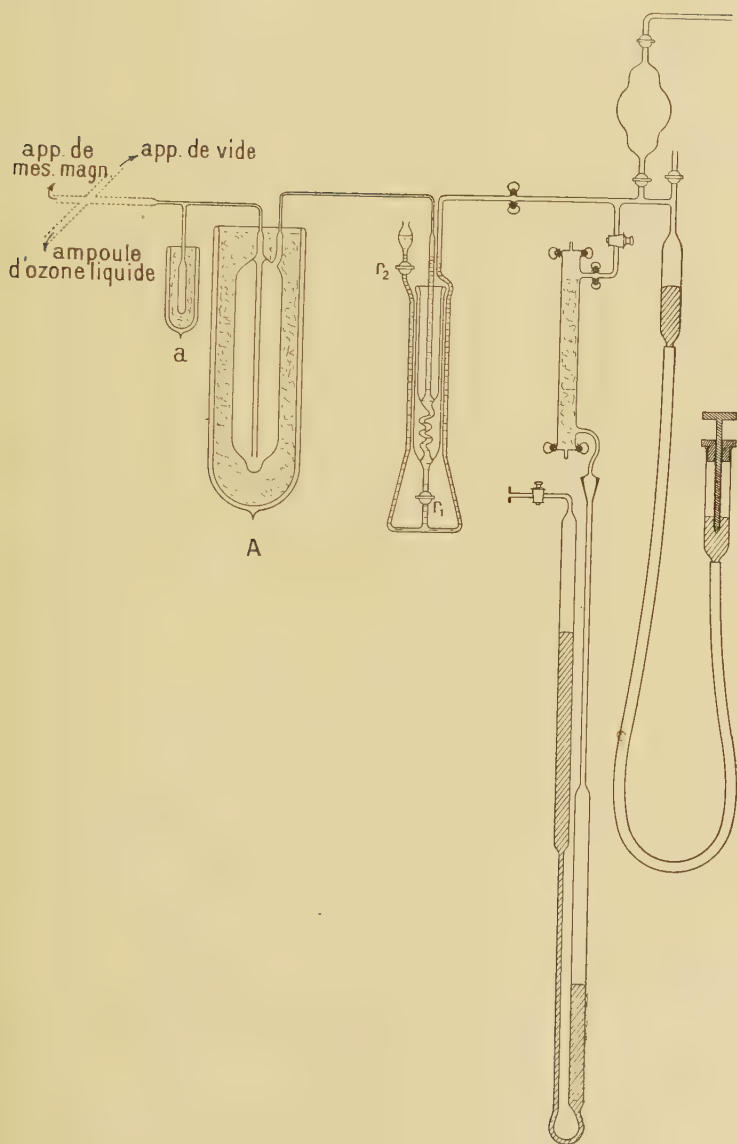


Fig. 12.

vide dans cette chambre, au moment des mesures de pression, avec une trompe à vapeur de mercure. Entre le réservoir d'air et le manomètre, j'ai intercalé un tube renfermant de la potasse solide. Ce tube avait pour rôle d'empêcher que des vapeurs d'acide sulfurique provenant de l'index liquide puissent attaquer le mercure du manomètre et engendrer des erreurs capillaires.

Marche d'un dosage. — Pendant la préparation et la purification de l'ozone, l'appareil représenté à gauche dans la figure 11 était relié, par soudure, à la canalisation, dessinée en pointillé, qui le faisait communiquer avec l'ampoule d'ozone liquide, l'appareil de vide et les appareils de mesures magnétiques. Le robinet r_1 était ouvert, r_2 fermé, et le rodage plan était fermé par un bouchon rodé. Il n'y avait pas d'acide sulfurique dans l'appareil. A la fin de la purification de l'ozone, la pression dans l'appareil de dosage était égale à la tension maxima de l'ozone à la température de l'oxygène liquide. Tout en continuant de faire le vide afin d'extraire les petites quantités de gaz qui auraient pu se dégager au cours de cette opération, j'introduisais de l'acide sulfurique, déjà agité dans le vide, jusqu'au robinet r_1 que je fermais, puis, à une certaine hauteur dans les tubes latéraux. Après avoir coupé la communication avec l'appareil de vide, je distillais dans l'ampoule a , plongée dans l'azote liquide, une quantité convenable d'ozone (1).

(1) Lorsqu'au cours de mes premières expériences, je voulais déterminer, par ce procédé de dosage, la concentration de l'ozone dont je mesurais les propriétés magnétiques, je remplissais en même temps un appareil de mesures magnétiques et un appareil de dosage. L'appareil de mesures et l'ampoule a étant tous les deux immergés dans l'azote liquide, l'ozone gazeux se partageait à chaque instant entre les deux appareils dans un rapport constant déterminé par les diamètres des tubes conduisant l'ozone à chacun de ces appareils. Le liquide condensé dans l'ampoule a devait donc avoir à peu près exactement la même composition que celui qui était condensé dans l'appareil de mesures magnétiques.

Je fondais alors au chalumeau le tube capillaire reliant l'appareil de dosage à la source d'ozone et je connectais l'appareil ainsi libéré avec le réservoir d'air à pression variable comme il est indiqué dans la figure 11. J'immergeais l'ampoule A dans un mélange de glace carbonique râpée et d'acétone, je faisais le vide dans le réservoir d'air à pression variable, j'ouvrais r_1 , puis, avec précaution r_2 , jusqu'à ce que l'acide sulfurique monte à un niveau voisin de celui qui est représenté sur la figure. L'observation des ménisques me permettait de contrôler que la pression initiale dans l'ampoule était à peu égale à la tension de vapeur de l'acide sulfurique. Je fermais alors le robinet r_1 pour immobiliser l'index d'acide sulfurique. Je remplissais complètement d'azote liquide le petit vase de Dewar dans lequel était plongée l'ampoule a de façon à refroidir la totalité de cette ampoule, puis je sortais rapidement cette ampoule du petit vase de Dewar que je vidais de son contenu, remettais en place sous l'ampoule a et remplissais du mélange glace carbonique-acétone. De cette façon, l'ozone était vaporisé rapidement dans une enceinte dont la température était assez basse pour que sa vitesse de décomposition soit nulle (¹).

Je procédais à une première mesure de pression par la méthode déjà indiquée (cf. p. 37). Après cette mesure, je sortais les ampoules A et a du réfrigérant; je chauffais d'abord A au moyen d'un gros tube de laiton sur lequel était enroulée une résistance électrique, puis, je chauffais a avec la flamme sans air d'un chalumeau à main. La température de A, élevée d'abord lentement, était maintenue vers 250°

(¹) Dans mes premières expériences, j'ai utilisé, pour obtenir une température fixe, de la glace fondante, mais j'ai constaté qu'à 0° la vitesse de décomposition de l'ozone n'était pas négligeable. C'est ce qui m'a conduit à utiliser le mélange glace carbonique-acétone. J'ai vérifié, au préalable, avec un couple thermo-électrique, que ce mélange donne une température fixe à moins de 1/10° de degré près, même lorsque la proportion d'acétone varie dans d'assez larges limites.

pendant au moins deux heures, ce qui était plus que suffisant pour que la décomposition de l'ozone fût totale. Vers la fin de cette période seulement, je chauffais au chalumeau l'ampoule *a* à une température assez élevée pour que la décomposition de l'ozone soit presque instantanée. Je laissais ensuite les ampoules A et *a* revenir à la température ordinaire, puis, je les immergeais de nouveau dans le mélange neige carbonique-acétone et je faisais une nouvelle mesure de pression. Un calcul simple me permettait de déduire des deux mesures de pression la concentration de l'ozone.

Avant de pratiquer ces dosages, j'escomptais atteindre, en travaillant avec soin, une précision relative du 1/1 000^e. Il ne paraît pas, en effet, *à priori*, exagéré de prétendre mesurer avec une précision supérieure au 1/1 000^e une augmentation de pression qui peut atteindre plusieurs décimètres de mercure. En réalité, diverses causes d'erreurs et en particulier le fait que, toujours, un peu de vaseline provenant du robinet *r*₁ était entraîné à la surface de l'acide sulfurique, ont abaissé la précision réelle aux environs du 1/100^e.

Mesures de champ magnétique. — J'ai mesuré le champ magnétique aux endroits occupés par les deux ménisques d'ozone liquide dans l'enceinte métallique que j'ai déjà décrite, à l'aide d'un fluxmètre et d'une bobine que je retournais de 180° dans le champ.

Le dispositif que j'ai utilisé est représenté dans la figure 13. La bobine, *b*, était du modèle utilisé par M. Dupouy pour ses mesures de champ. Le corps était en Pyrex et le fil était du fil de cuivre émaillé de 8 100^e de millimètre de diamètre. Cette bobine était fixée avec de la paraffine dans un manche en Pyrex. Les fils de connexion étaient soigneusement torsadés pour éviter les surfaces parasites. L'angle dont pouvait tourner la bobine était limité par un ergot porté par une bague bloquée à l'aide d'une vis sur la tige de laiton supportant la bobine. Le réglage de cet angle avait

été fait, par M. Collé, à environ une minute près, ce qui constitue un grand luxe de précision.

Le système constitué par la bobine et le fluxmètre a été étalonné dans le champ d'un petit électro-aimant qui a été mesuré avec soin en valeur absolue par M. Dupouy.

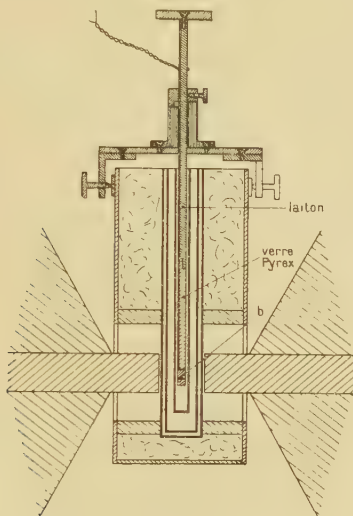


Fig. 13.

La précision relative de mes mesures de champ était environ $1/100^e$.

Mesure des températures. — J'ai mesuré les températures à l'aide d'un couple cuivre-constantan et du potentiomètre de M. Forrer. La soudure à température fixe était plongée dans la glace fondante.

Pour l'étalonnage du couple, j'ai utilisé les points d'ébullition de l'azote et de l'oxygène liquides purs sous la pression atmosphérique, le point de fusion du sulfure de carbone pur, la température de vaporisation de la glace carbonique et le point de fusion du mercure.

L'appareil qui m'a servi pour cet étalonnage est représenté dans la figure 14. Il dérive d'un appareil du même genre utilisé par M. Damien pour prendre les points d'ébullition de gaz liquéfiés. Il comprend une ampoule à double paroi dans laquelle plonge la soudure à température variable. Cette ampoule peut communiquer, par un ajutage à robinet,

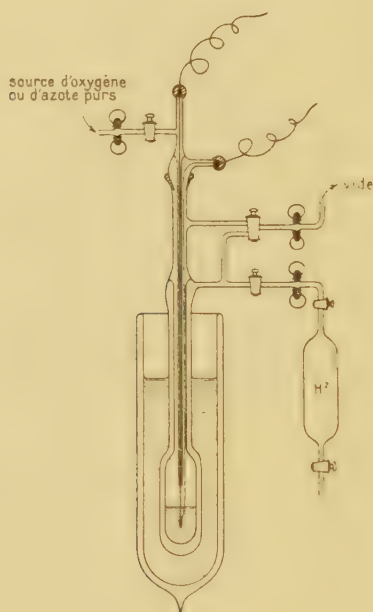


Fig. 14.

avec l'appareil générateur d'azote ou d'oxygène purs et, par un robinet à trois voies, avec une pompe à vide. Cette pompe permet de vider l'ampoule avant d'y condenser l'azote ou l'oxygène purs. L'espace compris entre les deux parois peut communiquer, soit avec la pompe à vide, soit avec une ampoule que l'on a, au préalable, remplie d'hydrogène en la faisant traverser par un courant de gaz provenant d'une

bouteille d'hydrogène comprimé. La double paroi était remplie d'hydrogène pendant la condensation de l'azote et de l'oxygène purs et pendant la solidification du sulfure de carbone ou du mercure. Elle était ensuite vidée pour ralentir la vitesse des échanges thermiques pendant le réchauffement.

Pour prendre les points d'ébullition de l'azote et de l'oxygène liquide purs, je libérais l'ampoule de ses connexions avec l'appareil générateur de gaz, la pompe à vide et l'ampoule à hydrogène, je la faisais communiquer avec l'atmosphère et, tout en la maintenant dans la partie supérieure du vase de Dewar, au-dessus du réfrigérant, je l'agitais violemment. Les gaz liquéfiés, surtout les gaz purs renfermés dans des ampoules très propres, présentent, en effet, une tendance marquée au retard à l'ébullition et il faut les agiter fortement pour faire disparaître complètement ce retard ⁽¹⁾.

Mesures magnétiques avec l'ozone liquide.

Après avoir été arrêté quelque temps par des explosions, j'ai réussi à remplir d'ozone liquide un tube de Pyrex du type décrit précédemment, (p. 36), et à porter cet appareil entre les pôles du Grand Electro-Aimant. (L'ozone avait été préparé en soumettant aux effluves électriques de l'oxygène provenant de la décomposition du permanganate de potassium pur).

Pour cette première expérience, je n'avais pas prévu un mode d'éclairage très intense de mon appareil de mesures.

(1) Lorsque de l'azote ou de l'oxygène liquide commercial s'évapore dans un vase à double paroi renfermant des poussières, il s'établit un régime constant d'ébullition dans lequel la température, un peu plus élevée que la température d'ébullition normale, conserve une valeur fixe à environ $1/10^{\circ}$ de degré près.

Je m'étais contenté d'envoyer, par la tubulure du thermostat opposée à celle par laquelle je voulais observer la dénivellation, un faisceau lumineux provenant d'une lampe d'une cinquantaine de bougies placée au foyer d'une lentille convergente. J'avais expérimenté ce mode d'éclairage avec mon appareil non refroidi et il m'avait paru suffisant. Malheureusement, à basse température, l'espace dans lequel se trouvait le tube à ozone liquide était plein d'un brouillard assez dense qui, sous une épaisseur de plus de 30 cm., absorbait une partie notable de la lumière. Dans ces conditions, les pointés au cathétomètre étaient impossibles. Je pouvais cependant, en regardant d'assez près, observer à l'œil nu le ménisque placé au centre de l'entrefer. Je me suis rendu compte qu'au moment de l'application du champ, ce ménisque montait très peu, d'une hauteur qui pouvait être l'ordre du millimètre.

Les mesures de champ m'ont indiqué que l'un des ménisques était dans un champ d'environ 30 000 gauss et l'autre, dans un champ d'environ 12 000 gauss.

Or, la dénivellation observée à Leyde avec l'oxygène pur, à la température d'ébullition de l'oxygène liquide, était d'environ 89 mm. pour un champ de 8 000 gauss. (L'un des ménisques était dans un champ nul. Si l'on tient compte de ce que la dénivellation est proportionnelle à la différence des carrés des champs aux endroits occupés par les deux ménisques, on voit aisément que, dans les conditions de mon expérience, (à la température de l'azote liquide), l'oxygène pur aurait donné une dénivellation d'un peu plus de 1 m. Comme la dénivellation est proportionnelle à la susceptibilité spécifique du liquide, 1 o/o en poids d'oxygène dans l'ozone aurait provoqué une dénivellation d'environ 1 cm.

Malgré son imprécision, cette première expérience montrait donc que la susceptibilité de l'ozone était, ou bien négative, ou bien, si elle était positive, très faible en valeur absolue. Cependant, comme la dénivellation observée était

explicable par la présence de quelques millièmes seulement d'oxygène, comme, d'autre part, je n'avais pas le sentiment d'avoir poussé la purification de l'ozone liquide aussi loin qu'il était possible de le faire, peut-être aussi, un peu, parce que j'étais influencé par les conclusions de Vaidyanathan, j'étais, au fond, absolument convaincu que l'ozone était diamagnétique (¹).

[Le dosage effectué avec de l'ozone liquide dont la composition était la même que celle du liquide dont j'avais observé les propriétés magnétiques, (cf. p. 52), m'avait indiqué une concentration en ozone d'environ 99 o/o. Comme la précision de ce dosage, un des premiers que j'ai faits, était inférieure à 1 o/o, ce résultat ne permettait de rien décider quant au signe de la susceptibilité de l'ozone].

Après cette première expérience, je me suis donc fixé pour but de mettre en évidence directement le diamagnétisme de l'ozone. Il devait suffire, me semblait-il, de préparer une quantité plus grande d'ozone, de purifier cet ozone avec un très grand soin et d'étudier, au point de vue magnétique, une fraction prélevée à la fin de la distillation du liquide.

Afin de soumettre à une épreuve l'hypothèse de produits plus condensés accompagnant l'ozone, j'ai décidé d'utiliser un autre mode de préparation de ce dernier corps.

J'ai donc préparé, par la méthode électrolytique, 4 à 5 cm³ d'ozone liquide. J'ai purifié cet ozone en l'agitant pendant une journée dans le vide d'une trompe à vapeur de mercure, et j'ai étudié, dans trois cadres différents, les propriétés magnétiques de trois fractions prélevées au cours de la distillation de ces 4 à 5 cm³ d'ozone. J'ai également fait trois dosages correspondant à ces trois fractions. (L'ensemble de l'appareil que j'ai construit pour cette expérience est représenté

(¹) J'avais d'ailleurs fait partager cette conviction à M. le Professeur Cotton, qui, à l'occasion de la correction des épreuves de son rapport au Congrès Solvay de 1930 a ajouté en note que l'ozone paraissait être effectivement diamagnétique.

dans la planche I, fig. 1 et 2). Afin d'éliminer autant que possible la petite quantité d'oxygène qui aurait pu provenir de la décomposition de l'ozone gazeux pendant son passage du réservoir d'ozone liquide dans l'appareil de mesures magnétiques, je faisais de nouveau le vide dans cet appareil, tout en agitant l'ozone, avant de l'isoler de la canalisation. (La quantité d'ozone se trouvant, à un instant donné, à l'état gazeux pendant la distillation était toujours très petite par rapport à la quantité d'ozone nécessaire pour une mesure magnétique. Comme l'ozone se décompose lentement à la température ordinaire dans des récipients propres, la proportion, dans le liquide distillé, d'oxygène provenant de la décomposition du gaz était nécessairement très faible).

Pour ces nouvelles expériences, j'ai amélioré comme il a déjà été dit, (p. 38), le dispositif d'éclairage de mon appareil de mesures. Le faisceau lumineux vertical éclairant l'écran incliné à 45° derrière le ménisque observé au cathétomètre était obtenu en réfléchissant sur un miroir à 45° un faisceau de lumière parallèle provenant d'un petit arc au charbon et d'une lentille installés au-dessus de l'Electro-Aimant.

Au cours du remplissage de mon premier appareil de mesures magnétiques, je me suis trompé sur la quantité d'ozone que renfermait l'ampoule de cet appareil. Cette quantité était trop faible, et, lorsque j'ai fait couler le liquide dans la région qu'il devait occuper pour les mesures de dénivellation, seuls le capillaire horizontal et quelques millimètres des branches verticales renfermaient de l'ozone. Comme les ménisques se trouvaient dans des régions travaillées au chalumeau où la forme des tubes était profondément altérée je ne pouvais pas faire de mesures précises de dénivellation. J'ai pu seulement me rendre compte, en inclinant l'appareil en verre de façon à donner à l'index liquide la forme d'un V, que cette première fraction possédait un léger paramagnétisme.

Les mesures de dénivellation relatives à la deuxième frac-

PLANCHE I
(Thèse Lainé)

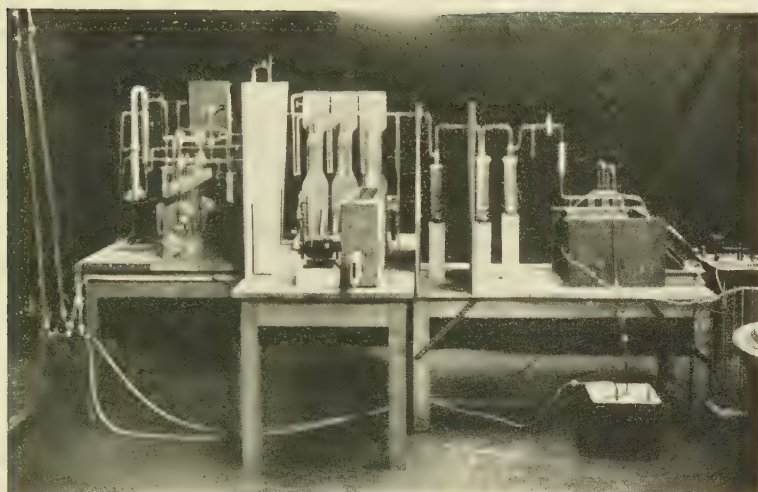


Fig. 1.

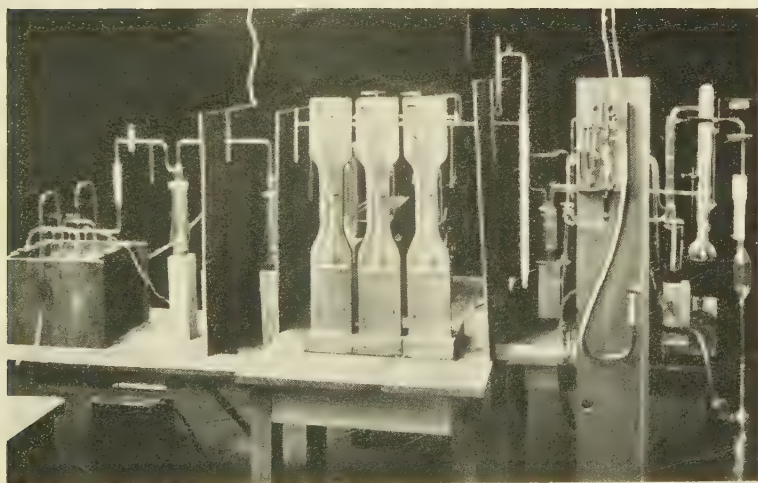


Fig. 2.

tion ont eu lieu dans d'excellentes conditions. Les ménisques apparaissaient environ à mi-hauteur des fenêtres de Pyrex et les pointés au cathétomètre étaient, je crois, aussi précis que si les mesures de dénivellation avaient été effectuées avec de l'encre bleue à la température ordinaire. Je prenais, avant chaque mesure, la précaution de faire osciller l'index d'ozone liquide de part et d'autre de sa position d'équilibre afin de bien mouiller l'intérieur des tubes ; j'ai eu également soin de vérifier, en repérant au cathétomètre un point du tube de verre, que ce tube ne se déplaçait pas au moment de l'application du champ.

J'ai mesuré ainsi une variation de niveau dans chaque branche de 0,58 mm. ce qui, au total, représentait une dénivellation de 1,16 mm. dans le sens du paramagnétisme. Le champ magnétique était approximativement le même que dans mes premières expériences. Le paramagnétisme observé correspondait donc à peu près à celui qu'aurait pu provoquer une impureté d'oxygène de 1/1 000°.

Une diminution aussi petite de la teneur de l'ozone liquide en oxygène pourrait-elle être obtenue dans la troisième fraction ? Je l'espérais, mais, bien qu'ayant pris toutes les précautions possibles au cours du remplissage de mon dernier appareil, j'ai encore observé, pour la queue de la distillation de l'ozone liquide, une variation du niveau des ménisques de 0,40 mm. dans le sens du paramagnétisme. La dénivellation totale : 0,80 mm. correspondait encore à 7/10 000° environ d'oxygène.

Il fallait renoncer à observer directement le diamagnétisme de l'ozone.

Les trois dosages m'ont donné des résultats compris entre 98,5 et 100,4 o/o d'ozone. Ces résultats montrent que l'ozone étudié ne renfermait pas en quantités notables de produits plus condensés que O^3 , mais leur précision était très insuffisante pour qu'il fût possible d'en tirer un parti quelconque dans la détermination des propriétés magnétiques de l'ozone.

Il était également évident qu'aucun des procédés classiques de dosage de l'ozone ne permettrait de résoudre convenablement ce problème. C'est ce qui m'a fait penser à utiliser une méthode physique d'analyse basée sur l'étude de la variation de la dénivellation avec la température.

Emploi d'une méthode thermomagnétique de dosage de l'oxygène. — Faisons l'hypothèse que l'oxygène mélangé à l'ozone garde les propriétés qu'il a en présence d'un gaz diamagnétique tel que l'azote. Perrier et Kammerling Onnes ⁽¹⁾ ont montré que l'oxygène très dilué dans l'azote liquide suit la loi de Curie. Si l'on fait varier la température entre celle de l'azote liquide et celle de l'oxygène liquide, la susceptibilité spécifique de l'oxygène doit diminuer d'environ $1/7^{\circ}$. Comme la dénivellation est proportionnelle à la susceptibilité spécifique du mélange, cette variation de température devrait, si la susceptibilité spécifique de l'ozone restait constante, provoquer une variation de dénivellation égale à $1/7^{\circ}$ environ de la part attribuable à l'oxygène dans la dénivellation totale. Le septième de la plus petite dénivellation observée : 0,80 mm. étant parfaitement mesurable, il devait être possible, à moins que la susceptibilité de l'ozone soit très voisine de zéro ou qu'elle varie elle-même avec la température, de fixer, par ce moyen, le signe et, probablement, l'ordre de grandeur de cette susceptibilité.

L'enceinte en laiton qui m'avait servi dans mes expériences précédentes ne se prêtait pas à l'utilisation de l'oxygène liquide comme réfrigérant. Ce liquide, fortement paramagnétique aurait été attiré vers le centre de l'entrefer et la branche de l'appareil en verre, placée dans un champ faible, aurait cessé d'être convenablement refroidie. J'ai été ainsi conduit à essayer une variante de la méthode de dénivellation à laquelle j'avais déjà pensé depuis longtemps et qui,

(¹) *Comm. Leiden*, n° 139, 1914.

en raison de la petitesse de la tension de vapeur de l'ozone liquide aux températures de l'azote et de l'oxygène liquides me paraissait devoir donner de bons résultats.

Cette variante consistait à utiliser, au lieu d'un tube en U à branches verticales écartées, un tube en U à branches très rapprochées, analogue à un tube manométrique, et, pour placer les ménisques d'ozone liquide dans des champs inégaux, établir sur l'un d'eux une pression constante à l'aide d'un gaz à propriétés magnétiques très faibles, comme de l'azote pur. L'avantage de cette modification était de permettre l'emploi, comme thermostat, d'un simple vase de Dewar vertical, ce qui, pour les mesures à la température de l'oxygène liquide paraissait exceptionnellement avantageux. On pouvait, en effet, faire en sorte que la hauteur d'oxygène liquide au-dessus du centre de l'entrefer soit à peu près égale à la hauteur du liquide situé au-dessous. Dans ces conditions, le champ magnétique devait simplement déterminer une augmentation de pression dans la région des champs forts et ne paraissait pas devoir provoquer de déplacement du réfrigérant.

L'appareil que j'ai utilisé est représenté dans la figure 15. On reconnaîtra sur cette figure le tube en U dont les deux branches u_1 et u_2 sont capillaires sauf dans les régions où se trouvent les ménisques d'ozone liquide. Ces régions, d'un diamètre de 3 mm. environ, étaient prélevées bout à bout dans une même canne de Pyrex afin de réduire autant que possible les erreurs capillaires. La branche u_1 communiquait avec une ampoule renfermant un tube, soudé intérieurement, qui déversait l'ozone liquide dans le diverticule d au moment du remplissage de l'appareil. La branche u_2 communiquait, par un tube à parois épaisses et de faible diamètre intérieur, avec une grande ampoule R_1 d'un demi-litre environ. La température de cette ampoule était maintenue constante avec de la glace fondante. La branche u_2 communiquait encore avec un petit réservoir de vide, et, par l'intermédiaire

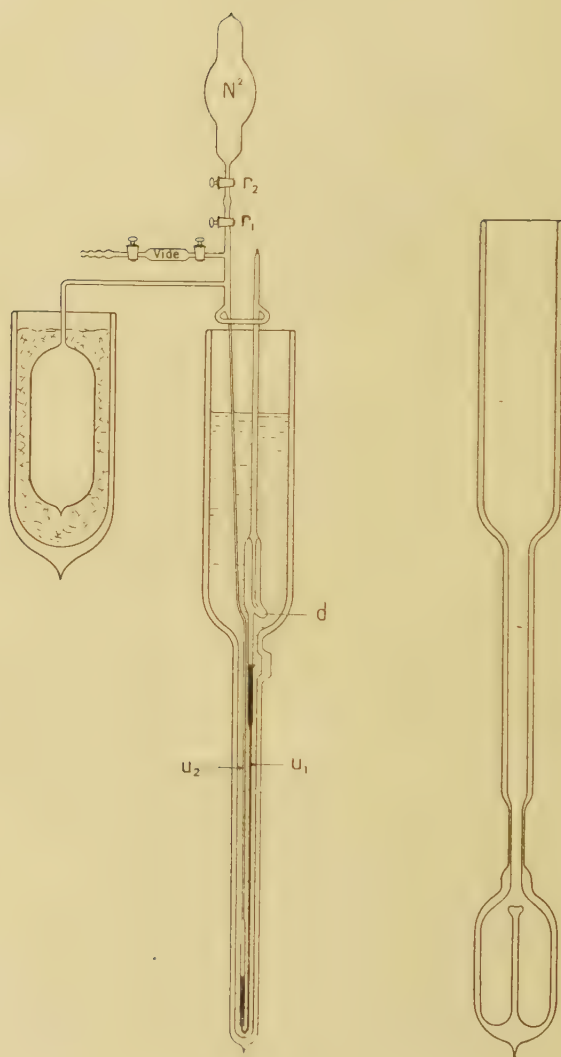


Fig. 15.

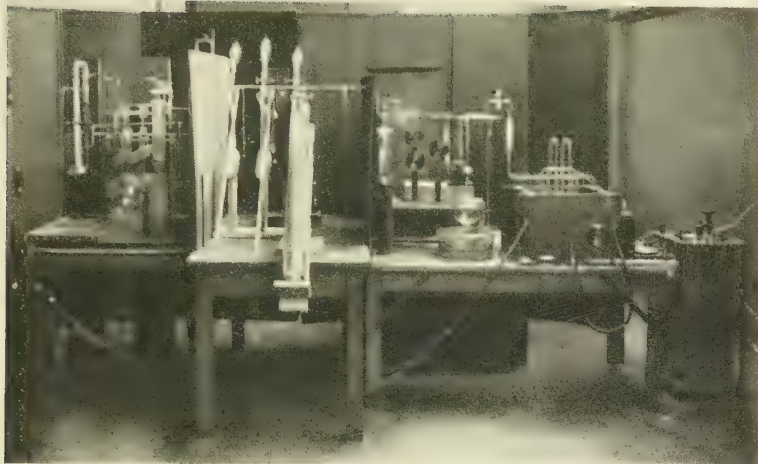


Fig. 1.

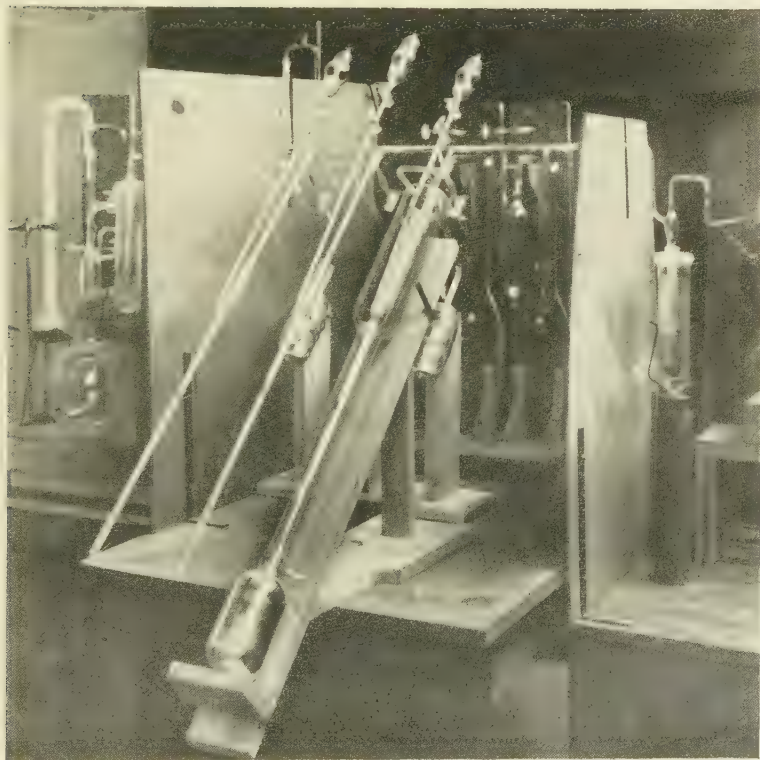
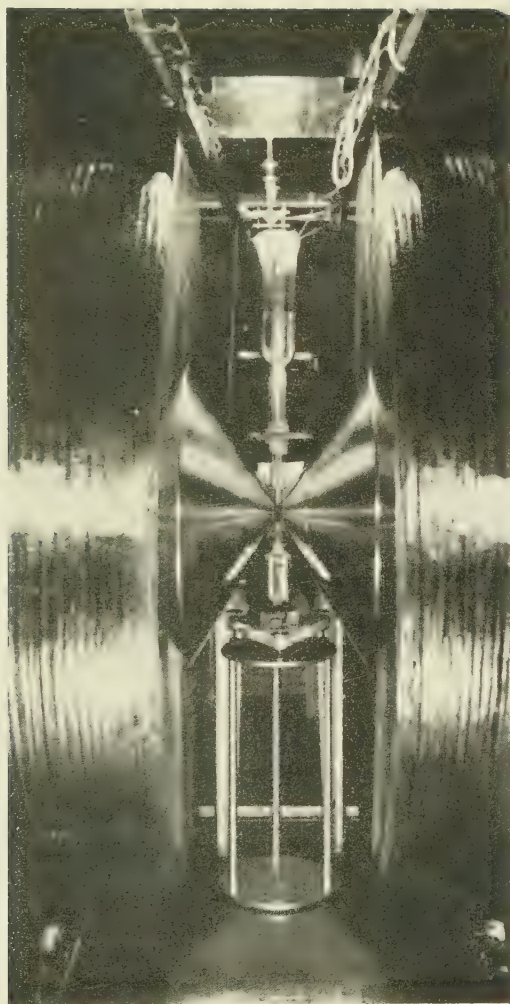


Fig. 2.

PLANCHE III
(Thèse Lainé)



MASSON ET Cie, ÉDITEURS.

des robinets r_1 et r_2 avec un réservoir d'azote pur. (Cet azote était préparé par décomposition de l'azohydrate de sodium). Les branches u_1 et u_2 étaient reliées entre elles par un tube fort qui, pendant la purification de l'ozone, permettait de vider l'ampoule R sans passer par les capillaires du tube en U et qui assurait en même temps la solidité de l'appareil.

J'ai d'abord utilisé, comme thermostat, un vase de Dewar non argenté, du type représenté à gauche dans la figure 15. La partie supérieure, large, jouait le rôle de réservoir de réfrigérant; la partie inférieure, plus étroite, renfermait le tube manométrique. Dans la région où je devais faire les pointés, les parois du Dewar étaient constituées par des glaces de Pyrex, travaillées optiquement et soudées au chalumeau.

Pendant la préparation de l'ozone et le remplissage de l'appareil de mesures magnétiques, la branche u_1 était connectée, par soudure, avec la canalisation principale de mon appareil de préparation de l'ozone. L'ensemble de l'appareil de mesures magnétiques était incliné à 45° sur l'horizontale afin que l'ozone condensé vienne tomber dans le diverticule d (voir Pl. II, fig. 1 et 2).

Marche d'une expérience. — Le vase de Dewar étant plein d'azote liquide, je condensais dans le diverticule d une quantité convenable d'ozone, (environ 1 cm^3), puis, je coupais au chalumeau le tube reliant l'appareil de mesures magnétiques à la canalisation de mon appareil de préparation de l'ozone. Je libérais alors l'ampoule R du support sur lequel elle était ligaturée, et, redressant l'ensemble de l'appareil, je faisais couler l'ozone liquide dans le tube en U. Je fixais ensuite le vase de Dewar sur un support non magnétique qui le maintenait vertical. Le tube horizontal reliant le réservoir R à la branche u_2 était, lui aussi, solidement fixé dans une pince, de façon que la partie inférieure du tube

manométrique vienne reposer sur le fond du vase de Dewar. La position de l'appareil se trouvait ainsi parfaitement définie et il n'y avait pas à craindre que cet appareil ne se déplace lorsqu'on excitait l'électro-aimant ⁽¹⁾.

Ensuite, je fondais au chalumeau le tube reliant entre elles les branches u_1 et u_2 de façon à fermer ce tube sans le couper.

L'appareil était alors transporté entre les pôles de l'électro-aimant. Son support reposait sur un tabouret rigide en laiton dont la hauteur était telle que les glaces, soudées latéralement sur le vase de Dewar, venaient se placer au niveau du centre de l'entrefer. L'ampoule R était immergée dans de la glace fondante, puis, en ouvrant alternativement r_1 et r_2 je détendais de l'azote pur dans la branche u_2 du tube manométrique jusqu'à ce que le niveau de l'ozone dans la branche u_1 atteigne le centre de l'entrefer. (Je pouvais, le cas échéant, diminuer la pression dans la branche u_2 à l'aide du petit réservoir de vide connecté avec une pompe à huile). Une soudure thermo-électrique, cuivre-constantan, dont les fils étaient isolés l'un de l'autre à l'aide de chapelets de petits tubes de verre, était introduite dans le vase de Dewar au voisinage du centre de l'entrefer.

La première mesure de dénivellation, effectuée à la température de l'azote liquide m'a donné des résultats tout à fait conformes à ceux que j'escomptais. La variation du niveau de l'ozone dans chaque branche était 0 mm. 6. La dénivellation totale : 1 mm. 2, était un peu supérieure à celle que j'avais mesurée dans ma dernière expérience avec l'enceinte métallique, mais l'entrefer était un peu plus petit et ce résultat était tout à fait normal.

Après cette première mesure, j'ai remplacé l'azote liquide

(¹) A ce moment l'oxygène liquide était fortement attiré vers le centre de l'entrefer et l'ampoule située sur la branche u_1 de l'appareil subissait un excédent de poussée.

par de l'oxygène liquide en introduisant ce dernier au fond du vase de Dewar à l'aide d'un long entonnoir de façon à faire déborder l'azote.

La mesure que j'ai faite à la température de l'oxygène liquide me réservait une surprise : Alors que, l'œil à la lunette du cathétomètre, j'observais attentivement le déplacement du ménisque d'ozone liquide pendant l'établissement du champ, déplacement qui, contrairement à mes prévisions, paraissait tout à fait analogue à celui que j'avais observé à la température de l'azote liquide, une grande quantité de liquide fut brusquement projetée hors du vase de Dewar. Craignant une explosion, je me précipitai hors de la zone dangereuse et fis couper immédiatement le courant dans l'électro-aimant. Lorsque je retournai voir mon appareil, tout était rentré dans l'ordre. Je remplaçai le liquide qui avait été projeté à l'extérieur du Dewar, puis, après m'être convenablement protégé, je fis établir le champ. J'ai pu ainsi constater que les bulles formées au-dessous du centre de l'entrefer étaient repoussées par le champ au fond du vase de Dewar et s'y accumulaient en refoulant vers le haut l'oxygène liquide. Au moment où le niveau du gaz atteignait l'axe de l'électro-aimant, ce gaz, comprimé par le liquide situé au-dessus de l'entrefer se détendait brusquement en projetant vers l'extérieur une quantité notable de réfrigérant ⁽¹⁾. J'aurais pu prévoir que l'oxygène serait en ébullition et que les bulles de gaz ne pourraient pas monter dans toute la région où l'attraction de l'oxygène liquide par le champ est supérieure à son poids.

La durée normale d'établissement du champ dans l'électro-aimant étant supérieure à une demi-minute, je ne pouvais pas espérer faire de bonnes mesures de dénivellation en excitant l'électro-aimant par la méthode habituelle. Heureu-

(1) Dès que le gaz avait dépassé le centre de l'entrefer, il était repoussé violemment vers le haut.

sement, M. le Professeur Cotton avait prévu, lors de l'installation de cet instrument, un dispositif de « surexcitation » qui permet d'appliquer aux bornes de l'électro, pendant l'établissement du courant, une force électro-motrice supérieure à la normale, (400 volts au lieu de 250), et de ramener cette force électro-motrice à la valeur normale lorsque l'intensité du courant a atteint la valeur voulue. On évite ainsi la fin de la période d'établissement normal du courant pendant laquelle le courant croît très lentement.

Le dispositif de surexcitation comprend simplement une résistance fixe placée en série sur le circuit d'excitation de la petite dynamo qui joue le rôle d'excitatrice par rapport à la dynamo, plus puissante, sur les bornes de laquelle se trouve directement branché l'électro-aimant. Cette résistance peut-être mise en court-circuit par un relai déclenché à l'aide d'un bouton placé sur la table de commande. Lorsqu'après avoir mis cette résistance en court-circuit, on la remet en série, le courant dans l'électro-aimant ne prend pas immédiatement une valeur fixe. Si donc, l'on devait, en agissant sur le rhéostat de réglage, amener ce courant à une valeur bien déterminée, le gain de temps que l'on aurait réalisé serait faible. On peut cependant maintenir ce courant, instantanément, avec une bonne précision, à la valeur voulue. Il suffit, pour cela, d'ajuster la résistance variable de façon que l'intensité normale du courant soit un peu plus faible que celle que l'on désire utiliser; on peut alors, en agissant sur l'interrupteur de surexcitation comme sur un manipulateur Morse pour l'émission d'une série de traits de longueur convenable, maintenir l'intensité du courant à la valeur voulue. Le voltmètre aux bornes de l'électro reçoit, à l'émission de chaque « trait », une forte impulsion, mais la self de l'électro-aimant est assez grande pour que les oscillations correspondantes de l'aiguille de l'ampèremètre puissent être rendues presque imperceptibles. Un opérateur entraîné arrive facilement, par ce procédé, à maintenir le

courant à 400 ampères à un ampère près pendant la durée d'une mesure. J'ai pu réduire ainsi, des deux tiers environ, le temps nécessaire pour chaque mesure de dénivellation et éviter, tout au moins en partie, les inconvénients résultant du fort paramagnétisme de l'oxygène liquide.

Les mesures que j'ai faites dans ces conditions m'ont indiqué qu'à la température de l'oxygène liquide la variation du niveau de l'ozone dans chaque branche était encore 0 mm. 6. Ce résultat semblait indiquer un paramagnétisme indépendant de la température. Je n'ai cependant pas voulu tirer dès ce moment une telle conclusion : En raison de ce que mon cathétomètre n'était pas en excellent état, en raison aussi des cristaux de glace qui flottaient dans le réfrigérant et de l'humidité qui se déposait sur les glaces du vase de Dewar, ce nombre de 0 mm. 6 n'était pas absolument sûr à moins de 0 mm. 1 près. D'autre part, une partie de la colonne d'ozone liquide ayant, pendant un temps très court il est vrai, cesse d'être baignée par l'oxygène liquide, il était à craindre que la dénivellation observée dans la dernière expérience ne fût due en partie à la dilatation de l'ozone.

Bien que, dès ce moment, l'hypothèse d'un diamagnétisme normal de l'ozone ait perdu à peu près toute vraisemblance, il était souhaitable qu'avant de conclure, ces expériences soient reprises dans des conditions meilleures.

Pour parer complètement à l'inconvénient du paramagnétisme de l'oxygène liquide, j'ai fait construire un autre vase de Dewar, représenté à droite dans la figure 15. Ce vase de Dewar comporte, comme le précédent, un réservoir de réfrigérant à la partie supérieure, puis une partie plus étroite, enfin, une région aussi rétrécie que possible destinée à être placée entre les pièces polaires et, à la base de cette partie rétrécie, une grosse ampoule à parois argentées. Dans l'axe de cette ampoule se trouve un tube terminé en haut par une petite cupule sur laquelle peut reposer la partie inférieure

du tube en U renferment l'ozone liquide. Ce dispositif permet à l'oxygène gazeux de s'accumuler sans inconvénient au fond de l'ampoule A, et, comme cette ampoule est grande, de prolonger les mesures tout le temps qu'il est nécessaire.

Dans ce nouveau vase de Dewar, j'ai renoncé aux glaces soudées latéralement car j'avais vérifié, entre temps, que si l'on choisit, dans un lot de cannes de Pyrex, des tubes d'aspect régulier, on peut faire, au travers de ces tubes, des pointés exacts à $1/100^{\circ}$ de millimètre près. Je pouvais ainsi diminuer notablement l'entrefer et obtenir une dénivellation plus grande ce qui, dans le cas actuel, avait une grosse importance.

Pour augmenter la précision de mes mesures de longueur, j'ai remplacé le cathétomètre par une grande lunette dont l'objectif était un objectif de lunette astronomique, d'environ 1 m. de distance focale et l'oculaire, un oculaire micrométrique Zeiss de construction très soignée. Avec cette lunette, on pouvait facilement pointer des traits, sur une règle placée à environ 3 m. de l'objectif, avec une précision du $1/100^{\circ}$ de millimètre. Le champ de la lunette était assez grand pour qu'il fût possible de mesurer, à cette distance, une dénivellation de 2 cm.

J'ai voulu, avec ce nouveau dispositif, faire deux séries de mesures, une avec de l'ozone imparfaitement purifié et une avec de l'ozone aussi pur que possible. Je comptais observer, pour l'ozone impur tout au moins, une variation thermique mesurable de la dénivellation et calculer, en appliquant la loi de Curie, la dénivellation due à l'ozone pur. La concordance des résultats obtenus dans les deux séries d'expériences aurait constitué une preuve à peu près certaine de ce que la susceptibilité spécifique de l'ozone ne varie pas avec la température et de ce que les propriétés magnétiques des mélanges d'ozone et d'oxygène peuvent se déduire, par la loi simple des mélanges, des propriétés magnétiques de leurs constituants.

Malheureusement, l'échantillon d'ozone impur était, en réalité, trop pur. (J'avais obtenu cet ozone en condensant dans mon appareil de mesures magnétiques la tête de la distillation d'ozone liquide purifié en le soumettant, pendant un quart d'heure seulement, au vide d'une pompe à huile). Avec l'ozone impur la variation de niveau dans chaque branche était, pour des champs de 44 500 gauss au centre de l'entrefer et de 14 400 gauss à l'endroit du deuxième ménisque, de 1,4 mm. tandis qu'avec l'ozone soigneusement purifié, cette variation de niveau était, pour les mêmes champs, de 0,90 mm.

Ni avec l'un, ni avec l'autre de ces échantillons d'ozone, je n'ai pu déceler de variation mesurable de la dénivellation lorsque j'ai remplacé l'azote liquide par de l'oxygène liquide.

Dans l'expérience que j'ai faite avec l'ozone très pur, la précision des mesures de dénivellation était suffisante pour me permettre d'affirmer que, pour une variation de température absolue de $1/10^\circ$, (de $80^\circ 5$ K. à $88^\circ 5$ K.), la variation de la dénivellation, donc de la susceptibilité spécifique, était inférieure à $1/30^\circ$. Cette expérience, prise isolément, aurait pu me conduire à admettre le paramagnétisme constant de l'ozone et à en donner une valeur approchée ⁽¹⁾. J'en ai été empêché par les résultats que m'avait donnés l'étude de l'ozone incomplètement purifié. Pour ce dernier produit, la moyenne des dénivellations mesurées à la température de l'oxygène liquide était très légèrement supérieure à la moyenne des dénivellations mesurées à la température de l'azote liquide, alors que, normalement, on devait attendre le contraire. L'écart était trop petit et la précision des mesures trop faible ⁽²⁾ pour qu'il me fût permis d'affirmer l'existence

⁽¹⁾ Cette valeur serait : $2,0 \cdot 10^{-17}$.

⁽²⁾ J'avais été un peu gêné par du givre flottant dans l'oxygène liquide. Je pense également que, dans la région occupée par l'un

d'une anomalie. Une répartition dissymétrique des erreurs fortuites pouvait très bien être la seule cause de cet écart.

Ce résultat a cependant fait naître en moi quelques doutes sur la validité des conclusions que j'aurais pu tirer de mes mesures sur l'ozone pur. Ces doutes se sont trouvés accentués par le fait qu'une explication possible des anomalies éventuelles des propriétés magnétiques des mélanges d'ozone et d'oxygène m'était venue à l'esprit : si la formule de l'ozone est $O=O=O$ et si la liaison de l'atome central avec chacun des atomes extrêmes crée un moment magnétique permanent, la molécule d'ozone pourrait renfermer un système de deux moments antiparallèles dont la déformation par le champ antérieur serait susceptible de créer un paramagnétisme constant.

Si l'on schématise la molécule d'ozone sous la forme :
 $\text{N} - \text{S} \quad \text{S} - \text{N}$ et la molécule d'oxygène par $\text{N}_1 - \text{S}_1$,
 existerait-il, entre ces deux espèces de molécules des associations de la forme $\text{N}_1 - \text{S}_1 \quad \text{N} - \text{S} \quad \text{S} - \text{N} \quad \text{S}_1 - \text{N}_1$? Ces associations, dans lesquelles les propriétés magnétiques de l'oxygène seraient dissimulées possèdéraient un paramagnétisme constant. L'élévation de la température ne pourrait-elle pas, alors, en rompant une partie de ces associations, libérer des molécules d'oxygène qui, reprenant leurs propriétés magnétiques normales, pourraient faire croître le paramagnétisme du mélange ? ⁽¹⁾.

des ménisques, le tube était irrégulier car j'ai observé des variations systématiques de la dénivellation lorsque je faisais varier de quelques millimètres les niveaux des ménisques en augmentant ou abaissant la pression de l'azote pur dans la branche U_2 du tube manométrique

(¹) Bien que cette hypothèse se soit trouvée infirmée par mes expériences ultérieures je l'ai indiquée ici parce qu'il n'est peut être pas impossible qu'elle soit applicable à d'autres mélanges que les mélanges d'ozone et d'oxygène, d'un corps à paramagnétisme constant et d'un corps à paramagnétisme normal.

Malgré le caractère provisoire de cette hypothèse, des expériences complémentaires portant sur des mélanges assez riches en oxygène me paraissaient nécessaires.

Expériences sur les mélanges d'ozone et d'oxygène liquides. — Dans mes premières expériences j'ai utilisé des appareils de mesures magnétiques analogues à ceux qui sont représentés dans la figure 15.

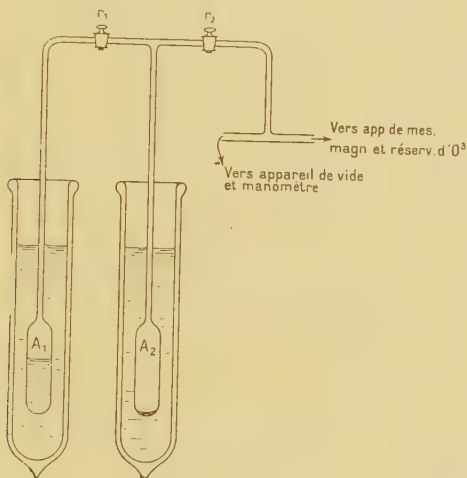


Fig. 16.

J'ai constitué une réserve d'oxygène pur en condensant dans une ampoule A_1 (fig. 16) une dizaine de centimètres cubes d'oxygène préparé par décomposition thermique du permanganate de potassium pur. Entre l'ampoule A_1 et la canalisation principale de mon appareil se trouvait une deuxième ampoule A_2 dans laquelle je faisais passer, par distillation, la petite quantité d'oxygène à utiliser dans chaque expérience.

Le remplissage d'un appareil de mesures se faisait de la

façon suivante : Je commençais par distiller dans le diverticule *d* (fig. 15) environ 1 cm³ d'ozone liquide préalablement purifié, exactement comme si j'avais voulu étudier les propriétés magnétiques de l'ozone liquide pur. Ensuite, après avoir distillé dans l'ampoule A₂ une quantité convenable d'oxygène liquide, j'ouvrais le robinet *r*₂ et je sortais l'ampoule A₂ du réfrigérant. La pression qui était tout d'abord d'environ 1/10^e de millimètre de mercure montait alors jusqu'à une vingtaine de centimètres de mercure (¹). J'agitais l'ozone liquide au contact de cette atmosphère d'oxygène afin de dissoudre dans l'ozone plus d'oxygène que je ne voulais en laisser finalement dans le mélange. J'enlevais ensuite l'excès d'oxygène dissous en abaissant la pression au-dessus du liquide à l'aide des réservoirs de vide déjà décrits (fig. 10). Lorsqu'après une agitation prolongée du mélange, la pression dans l'appareil conservait une valeur constante, voisine de celle que je voulais lui donner, je notais cette pression, et, à l'aide d'un chalumeau, je scellais l'appareil de mesures magnétiques tout en le séparant de la canalisation.

Le reste de l'expérience se déroulait exactement comme je l'ai déjà indiqué à propos de l'étude de l'ozone liquide pur.

J'ai étudié ainsi, aux températures d'ébullition de l'azote et de l'oxygène liquides commerciaux, trois mélanges en équilibre avec de l'oxygène gazeux sous des pressions de 80 mm., 2 mm. et 8 mm. de mercure.

Dans l'étude du mélange le plus riche en oxygène j'ai été fortement gêné par la présence d'oxygène gazeux, sous une

(¹) Je repérais cette pression à l'aide de la jauge de Mac Léod dont je me servais comme d'un manomètre à air libre. (Le réservoir inférieur de la jauge communiquait librement avec l'atmosphère, et j'observais le niveau du mercure dans le tube vertical qui communiquait, par l'intermédiaire du tube destructeur d'ozone, avec l'espace dans lequel je voulais mesurer la pression).

pression notable, dans la branche de l'appareil où la pression était la plus faible. La région de cette branche qui émergeait du réfrigérant n'était pas capillaire et la variation du niveau de ce réfrigérant engendrait une variation de pression de l'oxygène et, par suite, un déplacement des ménisques, dont la vitesse était loin d'être négligeable. Le niveau du réfrigérant s'abaissait régulièrement sauf lorsque ce réfrigérant était de l'oxygène liquide et que le champ magnétique était établi. Dans ce dernier cas, l'oxygène gazeux formé au-dessous du centre de l'entrefer était, ainsi que je l'ai déjà dit, refoulé vers le bas et déplaçait vers le haut un volume de liquide égal au sien propre. J'ai mesuré la vitesse du déplacement des ménisques avec et sans champ pour chacun des réfrigérants ; j'ai aussi noté les intervalles de temps qui séparaient les pointés successifs et je me suis servi de ces données pour corriger, dans la mesure du possible, les résultats bruts des mesures.

L'inconvénient signalé plus haut était naturellement très atténué lorsque la pression de l'oxygène était 8 mm. ; il ne s'est pas manifesté de façon sensible, et j'ai pu faire de bonnes mesures, lorsque la pression de l'oxygène était seulement 2 mm.

En utilisant les nombres ainsi obtenus, j'ai déterminé, pour chaque mélange, la variation de la dénivellation entre les températures de l'azote et de l'oxygène liquides, puis, en appliquant la loi de Curie, j'ai calculé la part qui devait être attribuée à l'oxygène dans les dénivellations observées et j'en ai déduit la part qui revenait à l'ozone pur. [Ce mode de calcul suppose que l'ozone possède une susceptibilité indépendante de la température et que l'oxygène dilué dans l'ozone possède des propriétés magnétiques analogues à celles qu'il a lorsqu'il est dilué dans l'azote].

Si les hypothèses faites sont exactes et si les expériences avaient été parfaitement correctes, j'aurais dû trouver, pour la dénivellation attribuable à l'ozone pur, des valeurs dont

les écarts auraient été explicables par les erreurs fortuites de mesure. Il n'en a pas été ainsi.

L'étude du mélange en équilibre avec l'oxygène sous 2 mm. de pression m'aurait conduit à attribuer à l'ozone une susceptibilité spécifique de $+ 1.2 \cdot 10^{-7}$, celle du mélange en équilibre avec l'oxygène sous 8 mm. de pression : $- 1.3 \cdot 10^{-7}$ et celle du mélange en équilibre avec l'oxygène sous 80 mm. de pression : $- 78 \cdot 10^{-7}$, nombre qui dépasse largement, en valeur absolue, les plus fortes susceptibilités spécifiques de corps diamagnétiques actuellement mesurées.

Cette énorme variation apparente de la susceptibilité spécifique de l'ozone était nécessairement due, pour la plus grande part, à l'intervention d'une cause importante d'erreur dans les mesures. (Dans le cas contraire, il aurait fallu supposer qu'en présence de l'ozone la susceptibilité de l'oxygène varie beaucoup plus que ne l'indiquait la loi de Curie). La cause d'erreur en question ne pouvait être que la variation thermique du coefficient de solubilité de l'oxygène dans l'ozone. Ce phénomène devait, en effet, à cause de la grandeur du volume offert au gaz, engendrer un appauvrissement notable du liquide en oxygène lorsque la température s'élevait et augmenter de façon anormale la variation thermique de la dénivellation magnétique.

A vrai dire, j'avais bien envisagé cette cause d'erreur avant de commencer mes expériences, mais, j'espérais que les échanges entre le liquide, renfermé dans un tube relativement étroit, et l'atmosphère gazeuse seraient assez lents pour ne pas fausser aussi profondément les résultats de mes mesures.

Malgré cela, les mesures que j'avais faites conservaient une certaine signification. Comme les variations de dénivellation mesurées étaient plus grandes que celles qu'on pouvait prévoir en supposant que les mélanges d'ozone et d'oxygène sont des mélanges normaux, je n'avais plus aucune raison de penser que la variation thermique réelle des propriétés

magnétiques des mélanges d'ozone et d'oxygène liquides était anormalement faible ou qu'elle avait lieu en sens contraire de la variation normale (cf. page 72). De plus, si l'on trace la courbe représentant la variation de la susceptibilité apparente de l'ozone pur en fonction de la pression de l'oxygène gazeux au-dessus des mélanges étudiés, on voit que cette courbe ⁽¹⁾ coupe l'axe des susceptibilités en un point dont l'ordonnée est positive et un peu inférieure à la susceptibilité spécifique de l'ozone purifié que j'avais étudié dans mes précédentes expériences ⁽²⁾. Comme l'erreur due à la variation de la composition des mélanges doit varier de façon continue avec la pression de l'oxygène gazeux au-dessus du liquide et s'annuler avec elle, ce résultat était une confirmation du faible paramagnétisme de l'ozone pur.

Bien que la petitesse de ce paramagnétisme rende très probable son indépendance vis-à-vis de la température, et que, d'autre part, les résultats obtenus avec le mélange le moins riche en oxygène militent en faveur de l'hypothèse que l'oxygène mélangé à l'ozone se comporte bien, au point de vue magnétique, de la même façon que l'oxygène dilué dans l'azote ⁽³⁾, il restait souhaitable que l'étude des mélanges d'ozone et d'oxygène soit reprise par une méthode plus correcte.

L'idéal eût été de faire appel à une méthode qui aurait permis de réduire presque à zéro le volume du gaz au-dessus du liquide. La méthode du cylindre est dans ce cas. (Peut-être

(¹) Les échanges entre la phase gazeuse et la phase liquide étant d'autant plus lents que la différence entre la pression réelle du gaz au-dessus du liquide et la pression d'équilibre est plus faible. Cette courbe doit couper l'axe des ordonnées à peu près perpendiculairement.

(²) Cette susceptibilité spécifique est : $2,0 \cdot 10^{-7}$.

(³) Si cette hypothèse est exacte, la constance du paramagnétisme de l'ozone résulterait de mon étude antérieure de l'ozone pur.

aussi aurait-il été possible de mettre au point une méthode de mesures relatives dérivée de la méthode de Faraday). Malheureusement, ainsi que je l'ai déjà montré (cf. page 33) il est difficile d'espérer obtenir avec la méthode du cylindre une précision suffisante si l'on ne travaille pas avec des quantités importantes de liquide.

J'ai pensé arriver plus vite au résultat désiré en cherchant à tirer un meilleur parti du matériel dont je disposais.

Il eût été possible, en conservant les mêmes appareils, d'éviter le déplacement constant des ménisques; il aurait suffi, pour cela, de sceller au chalumeau la branche non capillaire du tube en U juste au-dessus de l'ampoule qu'elle porte, dans une région qui, au cours des mesures, était constamment immergée dans le réfrigérant.

Par contre, il était impossible d'éviter que le volume offert au gaz soit très grand par rapport au volume du liquide. A ce dernier point de vue, les premiers appareils que j'ai utilisés (fig. 6) présentaient une grosse supériorité⁽¹⁾. Il était possible, en construisant avec des tubes capillaires tous les éléments qui pouvaient être ainsi constitués, de ramener le volume offert au gaz à 4 ou 5 fois le volume du liquide. Ce volume pouvait-il être toléré?

Dans un mélange d'ozone et d'oxygène liquide renfermant 1/1000^e d'oxygène, la concentration de ce dernier corps est environ 300 fois plus grande que s'il était à l'état gazeux, à la même température, sous une pression de 1 mm. de mercure. (La densité de l'ozone liquide à la température de l'air liquide est supérieure à 1,7). Si l'on considère que, d'après mes mesures précédentes et d'après les mesures faites à Leyde avec de l'oxygène liquide pur, un tel mélange doit être en équilibre avec de l'oxygène gazeux sous une pression

(¹) Ce facteur, très important dans l'étude des mélanges, n'avait aucune importance dans l'étude de l'ozone pur.

d'environ 3 mm. de mercure ⁽¹⁾, on voit qu'il faudrait une forte variation du coefficient de solubilité de l'oxygène dans l'ozone liquide entre les températures de l'azote et de l'oxygène liquides pour qu'au cours d'une expérience la composition de la phase liquide varie de façon notable.

Quant à l'impossibilité, signalée plus haut (voir page 62),



Fig. 17.

d'employer l'enceinte métallique, déjà construite, pour des mesures à la température de l'oxygène liquide, il m'est apparu qu'elle pouvait être levée de façon assez simple en exhaussant les parois de cette enceinte du côté qui est placé dans l'entrefer de l'électro-aimant. J'ai donc fait réaliser cette modification, représentée dans la figure 17 ⁽²⁾, et j'ai construit des appareils en verre conformes à la figure 18. Comme on le voit dans cette dernière figure, seuls les tubes verticaux renfermant les ménisques que l'on vise ne sont pas capillaires. J'ai placé un robinet sur le tube, coudé dans un plan horizontal, qui fait communiquer les deux branches de l'ap-

(1) J'ai supposé, dans le calcul de ce nombre, que les mélanges d'ozone et d'oxygène sont des mélanges normaux.

(2) La double paroi extérieure était prolongée vers le haut par une paroi simple, calorifugée avec des râpures de liège. L'isolement thermique imparfait de cette portion de paroi avait, au fond, peu d'importance car elle était en contact avec le réfrigérant seulement pendant l'application du champ magnétique.

pareil. Ce robinet, fermé pendant le remplissage par distillation de la petite ampoule dans laquelle était effectué le mélange ⁽¹⁾ empêchait la condensation d'ozone dans la région *f, g, a*; cet ozone aurait été difficilement mélangé à celui de l'ampoule et l'on n'aurait pas été sûr que le liquide étudié était homogène; d'autre part, il eût été à craindre que l'index d'ozone liquide ainsi formé soit chassé dans une région

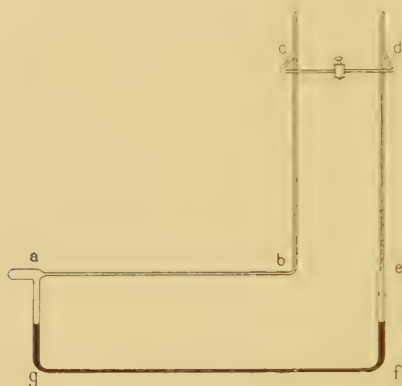


Fig. 18.

chaude de l'appareil au cours de la fabrication du mélange d'ozone et d'oxygène et provoque une explosion.

Les mélanges d'ozone et d'oxygène liquides ont été faits par une méthode analogue à celle que j'ai précédemment décrite (cf. page 74) et la marche d'une expérience était tout à fait la même que celle de mes premières expériences sur l'ozone purifié (cf. page 34). J'ai simplement dû, pour éviter que l'enceinte se déplace sous l'effort exercé par le champ sur l'oxygène liquide, serrer les tubulures de cette enceinte entre des équerres très rigides en laiton qui étaient vissées sur une table, également très rigide, dont les pieds avaient

(1) Pendant cette opération l'appareil était orienté à 90° de sa position normale (cf. pl. I, fig. 1).

été immobilisés. Malgré ces précautions, l'enceinte métallique ne restait pas rigoureusement fixe lorsqu'on établissait le champ magnétique ou lorsqu'on le supprimait, mais ses déplacements, de l'ordre de quelques centièmes de millimètre, étaient parfaitement réversibles ⁽¹⁾. La mesure du déplacement des deux branches de l'appareil en verre lorsque le réfrigérant était de l'azote liquide et lorsque ce réfrigérant était de l'oxygène liquide m'a donc permis de corriger convenablement les résultats bruts de mes mesures de dénivellation.

J'ai étudié ainsi trois mélanges d'ozone et d'oxygène et j'ai refait une série de mesures avec de l'ozone liquide soigneusement purifié. Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau suivant, dans l'ordre où ils ont été obtenus.

P	T	Z	Z'	$\Delta Z'$	Z'_{02}	Z'_{01}	δ		H	h	X
							1	2			
8 mm.	90,3	115	116,5	12,5	95	21,5	43	0,075	30.900	10.400	$+1,7.10^{-7}$
	79,8	126,5	129								
25 mm.	78,6	249	251,5	40	278	-66,5	-133	0,232	30.900	10.400	$-5,4.10^{-7}$
	89,9	210	211,5								
6 mm.	90,2	93	94,5	10	78	16,5	33	0,057	30.900	10.400	$+1,3.10^{-7}$
	79,8	102	104,5								
0	90,2	17	18,5	0	0	18,5	37	0,064	30.900	10.400	$+1,5.10^{-7}$
	79,0	16	18,5								
	90,0	17	18,5								

(1) Ces déplacements étaient dus à des déformations purement élastiques : déplacements des longerons de l'électro sous l'influence de l'attraction magnétique et, pour les mesures faites à la température de l'oxygène liquide, déformation du support de l'appareil.

P = pression en millimètres de mercure, de l'oxygène gazeux au-dessus du mélange étudié, (pression mesurée à la température de l'azote liquide).

T = température absolue.

Z = variation du niveau du liquide, exprimée en divisions du micromètre de la lunette d'observation, dans une branche de l'appareil. (1 cm. de l'objet couvre 573 divisions du micromètre).

Z' = valeur de Z corrigée des déplacements de l'enceinte métallique.

$\Delta Z'$ = variation de Z' entre les températures de l'azote et de l'oxygène liquide commerciaux.

Z'_{02} = part attribuable à l'oxygène dans la variation de niveau observée à la température de l'oxygène liquide ⁽¹⁾.

Z'_{03} = part attribuable à l'ozone.

δ = dénivellation qui, pour les mêmes valeurs du champ aurait dû être observée avec l'ozone pur : 1, en divisions du micromètre, 2, en centimètres ⁽²⁾.

H et h = valeurs du champ magnétique à l'emplacement des deux ménisques.

χ = valeur calculée pour la susceptibilité spécifique de l'ozone liquide pur ⁽³⁾. (Le nombre aberrant sera expliqué plus loin).

⁽¹⁾ Si l'on désigne par T_1 la température de l'azote liquide commercial et par T_2 , celle de l'oxygène liquide commercial : $Z'_{02} = \frac{\Delta Z' \cdot T_1}{T_2 - T_1}$, formule qui se déduit immédiatement de la Loi de Curie.

⁽²⁾ J'ai pris pour δ la valeur : $2Z'_{03}$ en négligeant la correction, inférieure à 10/0, que j'aurais dû faire si j'avais tenu compte de la présence d'oxygène dans le mélange. (Si x représente la proportion d'oxygène, la valeur exacte de δ est $\frac{2}{1-x} \cdot Z'_{03}$).

⁽³⁾ $\chi = \frac{2\phi g}{H^2 - h^2}$, g = accélération due à la pesanteur.

Les résultats obtenus à partir du premier et du troisième mélanges concordent approximativement avec celui qui a été obtenu avec l'ozone purifié. Cette concordance paraît même excellente si l'on considère qu'une erreur d'une division du micromètre, (environ $1/50^{\text{e}}$ de millimètre), dans la mesure de $\Delta Z'$ engendrerait une erreur d'environ 7 divisions sur Z'_{O_2} et sur Z'_{O_3} , ce qui se traduirait par une erreur d'environ $0,5 \cdot 10^{-7}$ sur la valeur de χ .

Le résultat obtenu à partir du deuxième mélange s'écarte des trois autres de façon notable. Ce mélange était, il est vrai, le plus riche en oxygène, mais, ainsi que l'indique la comparaison des dénivellations, son titre en oxygène était seulement de deux à trois fois plus grand que celui des deux autres mélanges; il paraît donc, *à priori*, invraisemblable que la variation thermique de la composition de ce mélange ait pu produire une erreur aussi grande tandis que le même facteur aurait eu une influence négligeable sur les autres mesures. Ce résultat devient moins surprenant si l'on considère que, dans l'étude du premier et du troisième mélanges, la première mesure a été faite à la température de l'oxygène liquide et la deuxième à la température de l'azote liquide alors que, pour le second mélange, les mesures ont été faites dans l'ordre inverse.

Lorsque, après une mesure à la température de l'oxygène liquide, la température était abaissée jusqu'à celle de l'azote liquide, le coefficient de solubilité de l'oxygène dans l'ozone augmentait, et de l'oxygène, primitivement à l'état gazeux, se dissolvait dans l'ozone liquide. La solution ainsi formée, moins dense que le liquide sous-jacent, restait en surface et l'oxygène ne pouvait se propager en profondeur que par diffusion, phénomène assez lent pour que la composition du liquide ne fût altérée que dans une région où le champ était uniforme. Ainsi s'explique l'excellente concordance entre les résultats de l'étude des premier et troisième mélanges et de celle de l'ozone purifié.

Lorsque, la première mesure ayant été faite à la température de l'azote liquide, la température était élevée à celle de l'oxygène liquide, les couches superficielles du mélange d'ozone et d'oxygène liquides perdaient une partie de leur oxygène, leur densité augmentait et il se créait dans le liquide des courants de convection qui, joints aux mouvements imprimés à ce liquide pour mouiller les parois des tubes verticaux, provoquaient une modification profonde de la composition du mélange. Il est donc normal que j'aie obtenu une valeur trop grande pour la variation thermique de la dénivellation et une valeur trop faible pour la susceptibilité de l'ozone.

Je n'ai cependant pas cru, tout d'abord, que la variation de la composition du mélange puisse être la cause unique de l'écart observé. Il aurait fallu, pour cela, que l'erreur sur Z'_{02} ait été d'environ 86 divisions du micromètre, ce qui suppose une erreur d'environ 12 divisions sur $\Delta Z'$ et, en admettant que le mélange était resté homogène, une diminution d'environ $\frac{211,5 - 18,5}{12} = \frac{1}{16}$ de la quantité d'oxygène dissous. On peut, d'autre part, en tenant compte de ce que le volume occupé par le gaz dans l'appareil de mesures était environ quadruple de celui du liquide, estimer à $1/25^e$ environ le rapport des quantités d'oxygène qui se trouvaient, à la température de l'azote liquide, à l'état gazeux et à l'état dissous ⁽¹⁾. Si, la température s'élevant, $1/16^e$ de l'oxygène dissous était passé à l'état gazeux, la pression du gaz aurait dû augmenter approximativement dans le rapport de 2,7 à 1 ⁽²⁾.

(¹) La proportion d'oxygène dissous a été calculée à partir de la susceptibilité de l'oxygène liquide et de la différence entre les dénivellations mesurées avec le mélange d'ozone et d'oxygène et avec l'ozone purifié.

(²) Le rapport des températures absolues étant $8/7$, le rapport des pressions aurait dû être égal au quotient de $\left(\frac{1}{25} + \frac{1}{16} \right) \frac{8}{7}$ par $1/25^e$, soit environ 2,7 à 1.

Sans qu'aucun fait précis soit venu étayer mon opinion, il m'a paru, *à priori*, invraisemblable qu'une telle variation de pression ait pu effectivement se produire et j'ai pensé qu'une cause supplémentaire d'erreur, par exemple une légère irrégularité de l'une des branches verticales de l'appareil de mesures, avait dû intervenir. Dans le but de m'en assurer, j'ai mesuré les variations de la pression au-dessus de plusieurs mélanges d'ozone et d'oxygène liquides lorsque leur température variait entre les températures d'ébullition de l'azote et de l'oxygène liquide commerciaux.

Etude de la variation thermique de la solubilité de l'oxygène dans l'ozone liquide. — L'appareil dont je me suis servi est

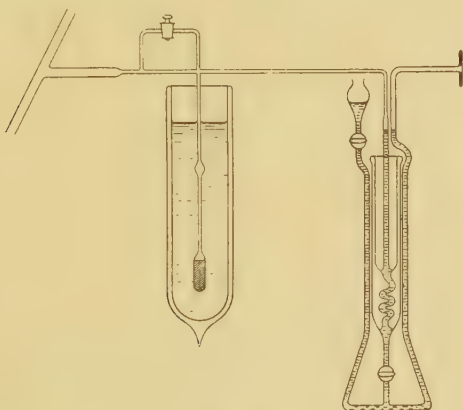


Fig. 19.

représenté dans la figure 19. Il comportait essentiellement une petite ampoule d'environ 1 cm^3 5 reliée par un tube capillaire à un appareil de mesure de pressions analogue à celui que j'avais déjà utilisé dans mes dosages d'ozone. (Cf. fig. 12). L'ampoule était connectée également, par un système de deux tubes capillaires dont l'un portait un robinet, à la canalisation principale du dispositif dont je m'étais

déjà servi dans mes expériences sur les propriétés magnétiques des mélanges d'ozone et d'oxygène liquides. (Cette canalisation communiquait avec un réservoir d'ozone liquide, avec un réservoir d'oxygène liquide et avec l'appareil dont je me sers pour faire le vide).

J'ai d'abord rempli l'ampoule d'ozone liquide pur par distillation au travers du tube sans robinet, puis, j'ai fermé ce tube au chalumeau et j'ai préparé les mélanges par l'intermédiaire de l'autre tube, de la même façon que je préparais ceux dont j'ai étudié les propriétés magnétiques.

Avant chaque mesure de pression, le liquide était agité et je n'effectuais la mesure que lorsque cette pression était absolument constante ⁽¹⁾. J'ai trouvé ainsi, pour trois mélanges, les valeurs suivantes des pressions : P_1 à la température de l'azote liquide et P_2 à celle de l'oxygène liquide.

P_1	P_2
20 mm.	62 mm.
17	52
11,5	35,5

Le rapport $\frac{P_2}{P_1}$ est, pour ces trois mélanges, un peu supérieur à 3. Si l'on rapproche ce nombre du rapport : 2,7 à 1 calculé antérieurement ⁽²⁾, on voit que le résultat de l'étude magnétique du mélange le plus riche en oxygène s'explique

(1) Lorsque le robinet était fermé et que le volume du gaz en contact avec le liquide était faible, l'équilibre entre les phases gazeuse et liquide était atteint en quelques minutes. Cet équilibre était, au contraire, très long à s'établir lorsque, pour diminuer la richesse du mélange en oxygène, je connectais l'ampoule avec un réservoir de vide dont le volume était grand par rapport à celui du liquide.

(2) Le nombre 2,7 est, nécessairement, assez grossièrement approché.

bien par la variation thermique de la composition du liquide et qu'il est parfaitement compatible avec ceux qui ont été obtenus à partir des deux autres mélanges.

Conclusion. — Il me paraît donc maintenant hors de doute que la susceptibilité spécifique de l'oxygène dilué dans l'ozone liquide varie sensiblement en raison inverse de la température absolue et qu'en conséquence, l'ozone liquide pur est faiblement paramagnétique.

Si l'ozone pur était diamagnétique, j'aurais dû observer dans l'expérience relatée page 71 une variation thermique de la demi-dénivellation correspondant à plus de 5 divisions du micromètre de la lunette, et, dans la dernière expérience que j'ai faite avec l'ozone purifié (Cf. p. 81), une variation correspondant à plus de deux divisions et demi. Or, la précision des pointés que j'ai faits au cours de ces deux expériences me permet d'affirmer non seulement que de telles variations n'ont pas eu lieu mais que les variations réelles de dénivellation ont été plus petites que le tiers des limites inférieures indiquées ci-dessus. Je puis donc, d'après les premières mesures, fixer entre $2,0 + 0,1$, soit $2,1$, et $\frac{2,0 \times 2}{3} - 0,1$, soit $1,2 \cdot 10^{-7}$, l'intervalle dans lequel doit se trouver la susceptibilité spécifique de l'ozone pur, tandis que, d'après les mesures les plus récentes, cet intervalle serait de $1,5 + 0,1$, soit $1,6$ à $\frac{1,5 \times 2}{3} - 0,1$, soit $0,9 \cdot 10^{-7}$. Ces deux intervalles ont une partie commune : de $1,2$ à $1,6 \cdot 10^{-7}$. Cette partie commune doit comprendre le nombre exact, auquel on est ainsi conduit à attribuer la valeur :

$$\chi = + 1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-7}.$$

J'avoue que le formalisme du raisonnement ci-dessus me choque quelque peu. Je conserverai cependant le résultat auquel il conduit, et ceci pour les raisons suivantes :

L'ozone purifié dont j'ai trouvé la susceptibilité égale à

$2,0 \cdot 10^{-7}$ avait été soumis, après le remplissage de l'appareil de mesures, au vide d'une trompe à vapeur de mercure, pendant une heure environ, alors que sa température était celle de l'azote liquide. L'ozone dont j'ai trouvé la susceptibilité égale à $1,5 \cdot 10^{-7}$ avait été soumis au même vide, pendant un temps comparable, mais sa température était celle de l'oxygène liquide. Comme le coefficient de solubilité de l'oxygène dans l'ozone est, à cette dernière température, environ trois fois plus petit qu'à la température de l'azote liquide, le dernier échantillon étudié aurait dû, tous les autres facteurs intervenant dans la purification de l'ozone étant supposés égaux, renfermer trois fois moins d'oxygène que le premier. Ce raisonnement conduirait à attribuer à la susceptibilité spécifique de l'ozone la valeur : $1,5 - \frac{2,0 - 1,5}{2} = 1,25 \cdot 10^{-7}$. En réalité, tous les facteurs intervenant dans la purification de l'ozone n'étaient pas égaux dans les deux expériences. L'appareil utilisé dans la plus récente d'entre elles, (fig. 18), était beaucoup plus mobile que l'appareil utilisé dans la première, (fig. 15). L'agitation du liquide pendant sa purification a pu être ainsi beaucoup plus grande et l'ozone obtenu devait renfermer nettement moins d'oxygène qu'il n'a été supposé plus haut.

Le nombre $1,25 \cdot 10^{-7}$ est donc probablement trop faible. La valeur, $1,4 \cdot 10^{-7}$, comprise entre $1,25$ et $1,5 \cdot 10^{-7}$ est celle qui me paraît la plus probable et je pense traduire la vérité en écrivant que la susceptibilité spécifique de l'ozone liquide :

$$\chi = + 1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-7}.$$

Au cours des calculs que j'ai faits relativement aux mélanges d'ozone et d'oxygène j'ai supposé que la susceptibilité de l'ozone est indépendante de la température. Dans quelles limites cette hypothèse est-elle exacte ?

Ce dont je suis sûr, c'est qu'entre les températures de l'azote et de l'oxygène liquide commerciaux, la variation de

la susceptibilité de l'ozone que j'ai purifié était inférieure au tiers de celle que ferait prévoir la loi de Curie. Or, j'ai admis plus haut que l'échantillon d'ozone dont la susceptibilité était $2,0 \cdot 10^{-7}$ devait un peu plus du quart de son paramagnétisme à des traces d'oxygène. Cette fraction de son paramagnétisme suivait la loi de Curie; la variation de la susceptibilité de l'ozone pur serait donc plus petite que la différence entre le tiers de la variation prévue pour une substance de susceptibilité spécifique : $2,0 \cdot 10^{-7}$ et le quart de cette même variation, soit $1/8^e$ environ ⁽¹⁾ de la variation prévue pour une substance de susceptibilité $1,4 \cdot 10^{-7}$.

Si l'on compare la susceptibilité magnétique spécifique de l'ozone aux autres susceptibilités spécifiques connues, on voit qu'en valeur absolue, elle est parmi les plus petites qui aient été mesurées, susceptibilités des corps diamagnétiques comprises.

Comme, d'une manière générale, les corps dont le paramagnétisme varie avec la température suivant la loi de Curie ou la loi de Curie-Weiss ont une susceptibilité notablement plus grande que les corps dont le paramagnétisme est indépendant de la température, la remarque précédente est tout à fait compatible avec la constance du paramagnétisme de l'ozone, constance qui est vraisemblablement plus grande que celle qu'en raison des difficultés expérimentales, j'ai pu directement vérifier.

Essai d'interprétation du paramagnétisme constant de l'ozone. — L'explication du « paramagnétisme constant » a déjà fait l'objet de plusieurs théories :

D'après Pauli ⁽²⁾, le paramagnétisme constant que possèdent un certain nombre de métaux doit être rapporté aux

$$^{(1)} \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4} \right) \frac{2}{1,4} = \frac{1}{8} (1 - 0,05).$$

$$^{(2)} \text{PAULI. } Zs. f. Phys. 41, 1926, p. 81.$$

moments magnétiques propres de leurs électrons libres. Sa théorie ne saurait s'appliquer à l'ozone liquide qui n'est pas conducteur.

D'après Néel ⁽¹⁾, les atomes de ces métaux posséderaient un moment permanent et leur paramagnétisme constant ne serait qu'une anomalie cryomagnétique liée à l'existence d'un champ moléculaire négatif. Il a montré, en effet, en tenant compte de l'action, sur chaque porteur de moment magnétique, des porteurs voisins, qu'une substance douée d'un moment magnétique et d'un champ moléculaire négatif doit posséder, aux basses températures, un paramagnétisme constant. Cette théorie a déjà reçu plusieurs confirmations expérimentales, en particulier dans le cas du chrome et du manganèse : Néel a vérifié que, lorsqu'on diminue les actions mutuelles à courte distance en diluant ces métaux dans l'or et dans l'argent, qui sont diamagnétiques, leur paramagnétisme constant dégénère progressivement en un paramagnétisme variable qui suit la loi de Weiss.

On peut donc se demander si la théorie de Néel ne s'applique pas à l'ozone liquide.

Je ne sais pas ce que deviennent les propriétés magnétiques de l'ozone liquide lorsqu'on le dilue dans un liquide diamagnétique ⁽²⁾; je ne pense pas, cependant, que l'ozone ait un moment magnétique et un champ moléculaire négatif parce que, d'après mes expériences, l'oxygène dilué dans l'ozone liquide doit suivre d'assez près la loi de Curie, exactement comme lorsqu'il est dilué dans l'azote liquide dont les molécules ont un moment magnétique nul.

Si la molécule d'ozone n'a pas de moment magnétique permanent, le paramagnétisme constant de l'ozone liquide doit être un paramagnétisme induit. Il me paraît devoir

(1) NÉEL : Thèse Strasbourg, 1932, *Ann. de Phys.*, **18**, p. 5, 1932.

(2) L'étude de la variation thermique des propriétés magnétiques de l'ozone gazeux présenterait, à ce point de vue, le même intérêt.

s'expliquer, conformément à une idée déjà émise ⁽¹⁾, par une déformation, sous l'action du champ extérieur, d'un système de moments permanents dont la résultante, en l'absence de champ, serait nulle.

Il me semble difficile d'aller beaucoup plus avant dans l'explication du phénomène car les données que nous possédons actuellement sur la molécule d'ozone sont vraiment trop imprécises ⁽²⁾.

Je me bornerai donc à indiquer quelques schémas que suggère l'interprétation ci-dessus, schémas dans lesquels les points représentent les centres des atomes, et les vecteurs, les moments permanents qui interviendraient dans la production du paramagnétisme constant :



⁽¹⁾ Dans son rapport au Congrès Solvay de 1930, (Rapp. et Discuss. du 6^e Cons. de Phys. Solvay, p. 134), CABRERA avait déjà exprimé l'opinion que le paramagnétisme constant de certaines molécules doit être attribué à une déformation de ces molécules par le champ extérieur.

D'autre part, M. LALLEMAND, [*C. R.* 194, (1932), 1726] a rattaché à cette même cause le paramagnétisme constant de Fe^2Cl^6 .

⁽²⁾ Toutes les formules possibles ont été proposées par les chimistes pour représenter l'ozone. Dans les traités classiques,

deux formules seulement subsistent : $\text{O} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ et $\text{O} = \text{O} = \text{O}$.

D'autre part, il a été publié récemment plusieurs travaux sur le spectre d'absorption de l'ozone :

D'après A. JAKOWLEWA et V. KONDRATJEW [*Phys. Zeits. d. Sowjetunion*, 1 (1932), 471], qui ont étudié le spectre ultra-violet, les 3 atomes d'oxygène constituant la molécule d'ozone seraient en ligne droite. D'après L. GERHARD [*Phys. Rev.*, 42 (1932), 622], qui a étudié le spectre infra-rouge, les 3 atomes détermineraient un triangle isocèle dont l'angle au sommet serait inférieur à 60°. Enfin, d'après BADGER et BONNER [*Phys. Rev.*, 43 (1933), 305], les résultats expérimentaux de WULF [*Proc. Nat. Acad. of Sci.*, 16 (1930), 507] justifieraient une formule en triangle isocèle dont l'angle au sommet serait 81°.

Des éclaircissements sur la structure de la molécule d'ozone et sur la nature des moments, (moments de circulation ou spins), qui interviennent dans son paramagnétisme devront découler de l'étude du spectre d'absorption et du spectre d'émission de l'ozone et de leur variation sous l'influence du champ magnétique.

Je voudrais, avant de clore ce chapitre, faire une remarque qui me paraît étayer l'hypothèse faite plus haut sur l'origine du paramagnétisme constant de l'ozone :

Au cours de son travail d'ensemble sur les propriétés magnétiques des corps, P. Pascal a trouvé que, lorsqu'un atome d'oxygène est doublement lié à un atome de carbone,

O

par exemple dans $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{H}$, sa susceptibilité atomique est $+ 1,8 \cdot 10^{-6}$, ce qui correspond à une susceptibilité spécifique de $+ 1,1 \cdot 10^{-7}$. Ce nombre, voisin de celui que j'ai trouvé pour la susceptibilité spécifique de l'ozone liquide, serait, comme lui, indépendant de la température. Le fait qu'il est également indépendant du poids moléculaire de la substance dans laquelle le radical $\text{C}=\text{O}$ est incorporé, me paraît exclure l'hypothèse que le paramagnétisme constant de l'atome d'oxygène est dû à l'existence simultanée d'un moment magnétique permanent et d'un champ moléculaire négatif. (Dans cette hypothèse, le champ moléculaire devrait varier d'une substance à l'autre). Ce paramagnétisme doit donc être, lui aussi, un paramagnétisme induit, dû à la déformation, sous l'influence du champ extérieur, du radical $\text{C}=\text{O}$. La déformation d'un tel radical a d'ailleurs été envisagée très récemment par Lowry pour expliquer ce qu'il a appelé le « Pouvoir rotatoire induit ». Lowry a été, en effet, conduit à penser que, dans certaines molécules du type $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix}$, le carbone doublement lié à l'oxygène est

asymétrique et engendre un pouvoir rotatoire. Il a donc admis que le radical $\text{>C}=\text{O}$ pouvait être déformé, sous l'action du champ créé par les radicaux R et R', de façon que les deux valences reliant l'atome de carbone à l'atome d'oxygène ne soient pas équivalentes ⁽¹⁾.

Autres résultats obtenus au cours de ce travail. — La valeur élevée du paramagnétisme de l'oxygène m'a permis d'obtenir quelques renseignements, relatifs à l'ozone purifié, qu'il eût été très difficile, sinon impossible, d'acquérir par une autre méthode que la méthode magnétique.

Le champ dont je disposais dans mes dernières expériences aurait provoqué avec l'oxygène pur, à la température de l'azote liquide, une dénivellation d'environ 111 cm., ce qui correspondrait à 63 600 divisions du micromètre de la lunette qui m'a servi dans mes mesures.

Lorsque, dans la discussion relative à la valeur de la susceptibilité spécifique de l'ozone pur ⁽²⁾, j'ai choisi comme valeur la plus probable de cette susceptibilité $1,4 \cdot 10^{-7}$, j'ai admis du même coup que l'oxygène renfermé dans l'ozone purifié étudié en dernier lieu devait engendrer environ $\frac{1,5 - 1,4}{1,5} = \frac{1}{15}$ de la dénivellation totale, c'est-à-dire une dénivellation correspondant à environ $\frac{18,5 \times 2}{15} = 2,5$ divisions du micromètre. Le titre en oxygène devrait donc être approximativement $\frac{2,5}{63\,600} = \frac{1}{25\,000}$. En tenant compte de l'erreur possible sur le nombre $1,4 \cdot 10^{-7}$, je crois pouvoir dire que ce titre ne dépassait pas $1/10\,000^e$ et qu'il est par conséquent possible d'obtenir, par le procédé de purification

(1) Il serait intéressant de mesurer la susceptibilité atomique de l'oxygène des radicaux $\text{>C}=\text{O}$ ainsi déformés et de la comparer au nombre de Pascal.

(2) Cf., p. 87.

que j'ai utilisé, de l'ozone liquide renfermant une quantité aussi faible d'oxygène.

D'autre part, mes dernières mesures sur l'ozone purifié ont porté sur une durée d'environ 9 heures et j'ai toujours observé, du début à la fin, la même dénivellation. Comme une variation de cette dénivellation de plus d'une division du micromètre aurait été décelable, je puis conclure, en arrondissant les nombres, que la stabilité de l'ozone liquide, à la température de l'air liquide, est telle qu'en une dizaine d'heures il n'apparaît pas $1/50\ 000^e$ d'oxygène ⁽¹⁾.

Enfin, j'ai profité de mon travail sur l'ozone pour mettre à l'épreuve l'hypothèse qu'il existe, mélangés à ce corps, des produits de formule O_n dans lesquels n est supérieur à 3. J'ai mesuré, pour cela, l'augmentation de pression produite par la décomposition thermique d'ozone gazeux provenant de queues de distillation d'ozone liquide préparé de diverses façons : action de l'effluve électrique sur de l'oxygène préparé par décomposition du permanganate de potassium pur, électrolyse, avec une haute densité de courant à l'anode, de l'acide sulfurique étendu, et action de l'effluve électrique sur de l'oxygène ozoné préparé électrolytiquement. Les augmentations de pression que j'ai mesurées étaient toujours égales, aux erreurs d'expériences près, à la moitié de la pression initiale de l'ozone. D'autre part, je n'ai jamais aperçu de différence entre les propriétés magnétiques de l'ozone liquide préparé par ces divers procédés.

(1) La susceptibilité spécifique de l'oxygène dilué dans l'ozone étant vraisemblablement plus grande que celle de l'oxygène pur, les nombres : $1/10\ 000^e$ et $1/50\ 000^e$ que je donne dans ce chapitre sont probablement trop grands.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Biréfringence magnétique de l'oxygène liquide
de l'azote liquide et de leurs mélanges.**

VU ET APPRÔUVÉ :

Paris, le 18 juin 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

